

SÉRIE A, N° 3899

N° D'ORDRE : 4750

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paule DREULLE née SIRIEIX

1^{re} THÈSE. - "Contribution à l'étude de la corrosion
du zinc en milieu acide"

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON, *Président.*

LACOMBE
MICHEL A. } *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 3899

N° D'ORDRE : 4750

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paule DREULLE née SIRIEIX

1^{re} THÈSE. - "Contribution à l'étude de la corrosion
du zinc en milieu acide"

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON, *Président.*

LACOMBE
MICHEL A. } *Examineurs.*



Nous remercions vivement la Direction de la COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES de nous avoir permis de présenter cette thèse.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur le Professeur MICHEL, Directeur de la thèse, pour tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester et pour ses précieux conseils. Nous prions Monsieur le Professeur LACOMBE, qui a bien voulu s'intéresser à notre travail, de trouver ici l'expression de notre plus vive gratitude. Nous remercions Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS, de l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse.

(Janvier 1962)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

G. Julia De Broglie Prenant Grassé Prévost Chaudron Wyart Teissier Mangenot Auger Monnier Piveteau Rocard Cartan Laffitte Favard Coulomb Mlle Cousin Chrétien Drach Kastler Ephrussi Rivière Gautheret Lucas R. Thomas A. Arnulf Morand Soleillet Fortier Danjon Petit Queney Gallien Eichhorn De Cugnac Mlle Cauchois Thellier L'Héritier Grivet Pencin Dubreil Quelet Cagniard Champetier Cuvillier Jung Trillat Wiemann Jacquinet Vassy Destouches Amiel Hocart J.P. Mathieu Couteaux May Choquet Feldmann Guinier Jost Fortet Schwartz Chouard Malavard Brelot Normant Benard Buvat	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. T Théories physiques. T Anatomie et Histologie comparées. T Evolution des êtres organisés. T Chimie organique. T Chimie appliquée. T Minéralogie et Cristal. T Zoologie. T Biologie Vég. (Orsay). T Physique quantique et Relativité. T Physiologie générale. T Paléontologie. T Physique (E.N.S.). T Mathématiques (E.N.S.). T Chimie générale. T Géométrie supérieure. T Physique du Globe. T Biologie Animale (SPCN). T Chimie minérale. T Zoologie. T Physique (E.N.S.). T Génétique. T Géologie SPCN et sédim. T Biologie Vég. (P.C.B.). T Recherches Physiques. T Biologie cellulaire. T Optique appliquée. T Physique Enseignement. T Physique (P.C.B.). T Mécanique exp. des Fluides. T Astronomie. T Biologie maritime. T Météorologie et dynamique atmosphérique. T Embryologie. T Botanique. T Biologie Végétale (SPCN). T Chimie Physique. T Physique du Globe. T Biologie générale (Orsay). T Radioélectricité (Orsay). T Mécanique générale. T Arithmétique et théorie des Nombres. T Chimie organique. T Géophysique appliquée. T Chimie macromoléculaire. T Micropaléontologie. T Pétrographie. T Microscopie et diffraction électronique. T Chimie organique et struc. T Spectroscopie et physique céleste (Orsay). T Physique de l'atmosphère. T Théories Physiques. T Chimie générale. T Minéralogie et Cristallog. T Physique (Optique). T Biologie animale (P.C.B.). T Zoologie (Orsay). T Théorie des fonctions et Topologie. T Biologie Végétale marine. T Physique des solides (Orsay). T Physiologie comparée. T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. T Calcul diff. et Intégral. T Physiologie Végétale. T Aviation (Techn. Aéronaut.). T Calcul diff. et intégral. T Synthèse organique générale. T Chimie Minérale. T Botanique (E.N.S.).	Dugue Soulairac Ulrich Maréchal Kirrmann Chadefaud Mlle Le Breton Salem Lelong Devillers Ehresmann Françon Glangeaud Godement Pisot Roch Schatzman Termier Zamansky Lenruier Rizet Routhier Mme Tonnelat Dixmier Suchay Aigrain Brusset M. Lévy Mme Chaix Mme Hurel-Py Piaux Brun Lederer Mme Dubreil Mme Lelong Bellair Cotte Dubois J.E. Lamotte Michel A. Olmer Rouault Gauthier Barchewitz Brossel Buser Camus Castaing Curien Moyse Noirot Pannetier Possompes Pullmann Teillac Tonnelat Ville Willemart Dode Freyrman Guinochet Rollet Mlle Josien Chevalley Arnoult Chapelle Delange Deny Germain Lucas G.	T Statistiques Mathématiques. T Psychophysiologie. T Physiologie Végétale. T Optique théorique et Appl. T Théories Chimiques. T Botanique. T Physiologie de la nutri. T Mathématiques générales. T Applic. de l'analyse à la géométrie. T Anatomie et Histologie Comp. T Topologie Algébrique. T Physique (S.P.C.N.). T Géographie phys. et Géologie dynamique. T Mathématiques (M.P.C.). T Tech. Mathém. de la Phys. T Géologie. T Astrophysique. T Paléontologie stratig. T Mathématiques générales. T Physique (M.G.P.). T Génétique (Orsay). T Géologie appliquée. T Physique Théorique. T Mathématiques (M.P.C.). T Chimie générale. T Electrotechnique génér. T Chimie systématique. T Physique théorique des hautes énergies (Orsay). T Chimie biologique. T Biologie Végétale (P.C.B.). T Chimie (M.P.C.). T Mécanique théorique des Fluides. T Chimie biologique. T Mathém. (Agrégation). T Mathématiques (E.N.S.). T Géologie (S.P.C.N.). T Physique électricité. T Chimie organique. T Zoologie (E.N.S.). T Chimie Minérale (Orsay). T Energétique générale. T Electricité (Orsay). T Mécanique appliquée. T Chimie Physique. T Physique atomique. T Physiologie comparée. T Physiologie Vég. BMPV. T Physique (Orsay). T Minéralog. et Cristallog. T Physiologie Vég. (Orsay). T Evolution des Etres Org. T Chimie générale (Orsay). T Zoologie. T Chimie théorique. T Physique Nucl. et Radioactivité. T Biologie Physico-chim. T Econométrie. T Chimie (P.C.B.). T Chimie (Orsay). T Recherches Physiques. T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay). T Chimie (P.C.B.). T Chimie S.P.C.N. T Géométrie algébrique et théorie des groupes. T Electronique (Orsay). T Physique (Orsay). T Mathématiques (Orsay). T Mathématiques Gén. (Orsay). T Mécan. théor. des fluides. T Géologie.	Allard Berthelot Bricart Mme Albe-Fessard Friedel M. Julia Lender Magat Mlle Quintin Monod Benoit De Possel Charlot Haissinsky Lemée Guérin Chatelet M. Jean Mattler Michel L. Bergerard Bertein Bouissières Mme Couture Ellenberger Franc Schnell Stolkowski Acher Baudoin Beaumont Blamont Bourreau Curie D. Durand-Delga Freon Heller Tortrat Cailleux Magnan Daudel Mlle Fourcroy Mme Choquet-Bruhat Mlle Veil Lwoff Siestrunck Lacombe Brochard Cabannes Lesieur Mazet Caire Comolet Corabœuf Delloue Gorenflot Houillon Jullien J. Malgrange Olivier Nozeran Blanc-Lapierre	T Chimie Physique. T Phys. fondamentale des Hautes Energies (Orsay). T Météorologie et phys. de l'Atmosphère. T Psychophysiologie. T Physique des Solides (Orsay). T Etudes des Moléculaires naturelles complexes. T Biol. Animale (SPCN) (Orsay). T Physico-chimie des radioéléments. T Electrochimie. T Chimie du métabolisme. T Physiol. Anim. (Orsay). T Analyse numérique. T Chimie analytique. T Radiochimie. T Physiol. Vég. BMPV (Orsay). T Chimie M.P.C. (Orsay). T Chimie (P.C.B.). T Physique Nucléaire (Orsay). T Physique S.P.C.N. T Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay). T Zoologie (Orsay). T Electronique (Orsay). T Chimie des Radioéléments (Orsay). T Thermodynamique et Mécan. Physique. T Géologie appl. s/ le terr. T Biol. Animale (P.C.B.). T Botanique tropicale (Orsay). T Physiologie générale. T Chimie Biol. (Orsay). T Biologie animale P.C.B. T Biologie animale SPCN. T Géophysique Ionosphère. T Botanique. T Physique (M.G.P.). T Géologie. T Chimie organique (Orsay). T Physiologie végétale. T Calcul des Probabilités. T Géologie (S.P.C.N.). T Physique (S.P.C.N.). T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire. T Biol. Végétale (SPCN). T Méc. Analytique et Méc. céleste. T Physiologie générale. T Microbiologie. T Mécan. Phys. et Expérim. T Métallur. des métaux nucléaires. T Physique P.C.B. (Orsay). T Mécanique générale. T Mathématique M.P.C. (Orsay). T Mécanique générale (Orsay). T Géographie phys. et Géol. dynamique. T Mécanique des Fluides. T Physiologie Animale. T Physique de l'exosphère. T Botanique II (Orsay). T Biologie Animale P.C.B. T Chimie P.C.B. T Tech. Math. de la Phys. T Antropologie. T Botanique II (Orsay). T Physique E.N.S. (Orsay).
--	---	--	--	--	---

Secrétaire général, R. POULLAIN.

Le signe caractéristique de l'évolution actuelle de la métallurgie est sans doute, ni contredits possibles, la recherche d'une pureté chaque jour plus poussée, à telle enseigne qu'un métal qui, il y a quelques années passait, vue son « extrême pureté », pour une curiosité de laboratoire, est maintenant utilisé dans l'industrie à l'état non allié ou comme constituant d'alliage.

L'effort des chercheurs et des techniciens a porté essentiellement sur l'aluminium, le fer, les métaux pour l'industrie nucléaire, les métaux réfractaires : molybdène, tungstène, niobium, tantale, chrome. Les métaux de haute pureté apparaissent avec une physionomie toute nouvelle, tant au point de vue de leurs caractéristiques mécaniques qu'au point de vue de la tenue à la corrosion.

De longues années de contrôle puis de recherche sur le zinc et ses alliages nous ont permis d'assister à l'évolution de la métallurgie de ce métal et nous avons constaté en particulier l'influence de la pureté sur la corrodabilité. C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à la connaissance de l'influence des additions sur l'aptitude à la corrosion du zinc en milieu acide.

Quelques recherches avaient déjà été consacrées à ce sujet, mais on ne peut accorder aux résultats obtenus un total crédit car le matériau expérimenté était, le plus souvent, du zinc électrolytique qui, à l'époque, contenait de petites quantités de nickel, de cobalt et de fer : or, ces métaux, nous le verrons, même à l'état de traces, ont une forte influence.

Nous avons pu disposer d'échantillons de zinc très pur et, en conséquence, faire une étude systématique de l'action des différents éléments et relever l'influence de la structure sur l'aptitude à la corrosion. Pour mener à bien cette étude, nous avons dû, au préalable, fixer d'une manière rigoureuse les conditions d'un essai de corrosion du zinc, essai donnant des résultats reproductibles.

Le plan de notre exposé sera donc le suivant :

CHAPITRE I

Mise au point d'un essai de la corrosion du zinc en milieu acide.

CHAPITRE II

Influence des additions sur la corrosion du zinc en milieu acide.

CHAPITRE III

Influence de la structure du zinc sur sa corrosion en milieu acide.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543711_0049

CHAPITRE I

MÉTHODE DE MESURE DE LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU ACIDE

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'essai Kohen, habituellement employé pour juger de la corrosion acide du zinc.

Dans la seconde partie, nous avons cherché à mettre au point un essai de corrosion plus précis.

I. — ETUDE DES CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI KOHEN

PRINCIPE DE L'ESSAI.

L'indice Kohen est défini par l'élévation de température d'une solution d'attaque dans laquelle on place une éprouvette de dimension déterminée, pendant 30 minutes (1).

MODE OPÉRATOIRE.

1° MODE OPÉRATOIRE ORIGINAL.

Le mode opératoire original a été décrit par Drotschmann (2). L'auteur utilise une éprouvette de 50 mm $\times$ 50 mm qu'il découpe en douze petits carrés égaux. Il utilise quatre de ces carrés par essai et les attaque par 50 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. L'attaque est effectuée dans un vase Dewar, afin d'éviter les pertes thermiques par rayonnement. Un thermomètre plongeant dans l'acide permet de mesurer l'élévation de température au cours de l'essai. Drotschmann (2) admet qu'un zinc de bonne qualité pour éléments LECLANCHE ne doit pas donner, au bout de trente minutes, une température de plus de 30° si la température de début d'essai est de l'ordre de 10 à 13°. L'auteur signale l'importance d'avoir une température de départ toujours la même. Une élévation de température de l'ordre de 15 à 17°, au bout de trente minutes, semblait donc être considérée comme normale pour un zinc de bonne qualité.

Actuellement, étant donné les importants progrès de la métallurgie du zinc depuis 1929, l'effet Kohen ne donne plus qu'un effet thermique minime, de 1 à 2 degrés. Ces faibles élévations de température ont rendu nécessaire l'amélioration du mode opératoire, afin d'obtenir une sensibilité et une précision accrues.

2° CONDITIONS OPÉRATOIRES ACTUELLES

L'essai est effectué dans un vase Dewar (figure n° 1).



Fig. 1

DIMENSIONS DE L'ÉPROUVETTE : 25 cm² par face, soit 50 cm² au total (les dimensions de l'éprouvette sont, en général, 62,5 mm × 40 mm).

DÉGRAISSAGE DE L'ÉPROUVETTE : L'éprouvette est dégraissée à l'acétone et ensuite à l'alcool à 95°. L'échantillon est essuyé soigneusement. Certains laboratoires effectuent le dégraissage à la chaux de Vienne.

SOLUTIONS D'ATTAQUE : On utilise l'une des solutions suivantes :

Solution sulfurique : 185 gr/litre de SO₄H₂ (105 cm³ d'acide, de densité 1,84 à 15°).

Solution chlorhydrique : 84 gr/litre d'HCl pur (200 cm³ d'acide, de densité 1,18 à 15°).

Volume d'acide utilisé : 100 cm³.

Durée d'attaque : 30 minutes.

DÉFICIENCES DE L'ESSAI KOHEN

L'essai, tel qu'il est décrit ci-dessus, donne des résultats dont la reproductibilité laisse à désirer, cette reproductibilité étant d'autant plus mauvaise que l'indice est plus élevé. Ceci conduit à de nombreuses divergences entre les divers laboratoires pratiquant cet essai.

Ce manque de reproductibilité est dû aux différentes causes suivantes :

1^o MAUVAISE PRÉPARATION DE SURFACE

Le dégraissage à la chaux de Vienne, aux solvants organiques est insuffisant ; il reste des zones plus ou moins grasses où la corrosion est retardée. D'autre part, les défauts locaux tels que les incrustations d'oxydes provenant du laminage ou du filage de l'échantillon, ne sont pas éliminés.

De nombreux auteurs ont signalé l'importance de l'état de surface sur la vitesse d'attaque du zinc au début de l'essai : la fine couche oxydée présente sur la surface du zinc s'oppose d'abord à l'attaque, de sorte que la vitesse de dissolution maximum n'est atteinte qu'au bout d'un certain temps (3). Centnerszwer (4) signale que la vitesse d'attaque maximum est très rapidement atteinte (3 minutes) lorsqu'on a procédé, au préalable, à un décapage chimique (acide chlorhydrique 4 N de l'échantillon).

L'existence d'une période d'incubation dont la durée dépend de l'état de surface du métal peut fausser complètement la détermination de l'indice Kohen.

2^o THERMOSTATISATION INSUFFISANTE

Le mode opératoire ne fixe pas la température de la solution acide au moment où l'on introduit l'éprouvette. Certains laboratoires, actuellement, ne tiennent pas encore compte de la température de la solution au départ.

D'autre part, l'échange de calories entre l'atmosphère et la solution n'est pas complètement supprimé par les vases Dewar et il serait préférable de placer ces vases d'attaque dans une enceinte thermostatisée.

3^o DURÉE D'ESSAI TROP COURTE

Nous avons effectué, sur plusieurs catégories de zinc, des essais Kohen en modifiant leur durée. Les résultats sont reportés dans le tableau n° 4 et la figure n° 2.

DURÉE D'ATTAQUE	ECHANTILLONS DE ZINC DIFFÉRENTS				
	1	2	3	4	5
10 minutes	1°0	1°3	0°6	0°6	0°3
20 »	2°8	2°5	1°4	1°1	0°3
30 »	4°4	3°6	2°6	1°7	0°3
40 »	5°8	4°8	3°8	2°1	0°4
50 »	7°3	6°1	5°2	2°6	0°4
60 »	9°0	7°5	6°5	2°9	0°4

TABLEAU N° 4

Nous constatons que pour certaines qualités de zinc, l'attaque s'accélère davantage avec le temps que pour d'autres.

Il en résulte que certaines courbes d'attaque se coupent. L'allure de ces différentes courbes montre que la durée de l'essai Kohen, qui est de 30 minutes, est nettement insuffisante.

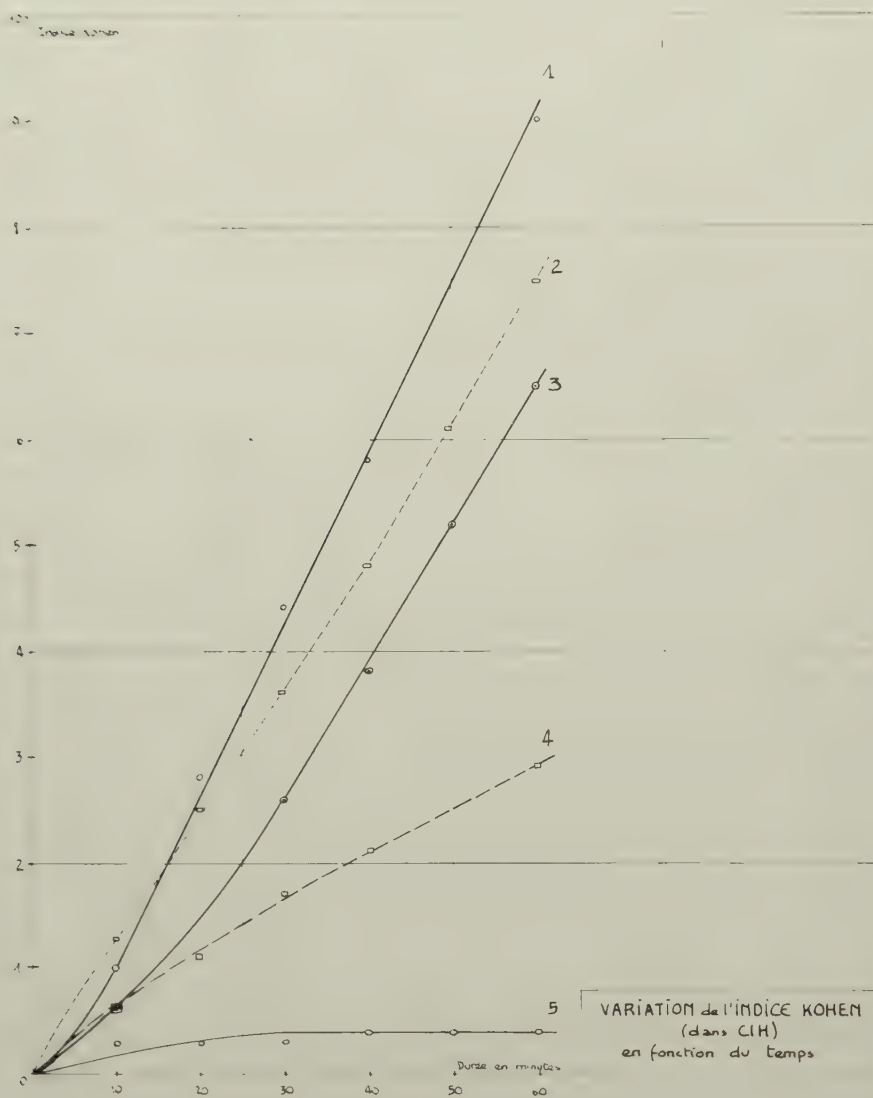


Fig. 2

II. — MISE AU POINT D'UN NOUVEL ESSAI DE CORROSION

L'essai Kohen, acceptable comme méthode de contrôle de fabrication, se révèle insuffisant lorsqu'il s'agit d'effectuer une étude précise.

Dans ce but, nous avons mis au point un essai qui consiste à attaquer une éprouvette de zinc de surface connue, convenablement préparée par un volume déterminé d'une solution chlorhydrique ou sulfurique, de concentration fixe, à température fixe. Au bout d'un certain temps, l'échantillon est retiré et la quantité de zinc passé en solution dosée. L'influence de différents facteurs est étudiée au cours de cette mise au point.

- 1) Etat de surface du métal.
- 2) Température de l'essai.
- 3) Pureté de l'acide.
- 4) Concentration de l'acide.
- 5) Durée de l'essai.

Comme nous avons reconnu l'action de ces différents facteurs, il sera nécessaire de n'en faire varier qu'un seul à la fois. C'est pourquoi, dans l'étude des influences qui suit, seront fixés quatre des cinq paramètres qui viennent d'être cités.

1° INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE DU MÉTAL

De nombreux essais d'attaque acide, effectués sur des échantillons dégraissés avec de la chaux de Vienne et avec des solvants organiques habituels, ont entraîné un manque de reproductibilité des résultats, dû au dégraissage insuffisant, et ceci, quelle que soit la pureté du zinc. On constate d'ailleurs une irrégularité au début de l'attaque des échantillons par les acides, pendant un temps plus ou moins long, selon les cas.

Nous avons mis au point un mode de dégraissage-polissage chimique. Cette méthode permet à la fois d'éliminer la pellicule grasse recouvrant le métal laminé et de dissoudre régulièrement le métal sur une épaisseur de quelques microns. Dans ces conditions, la période d'incubation est pratiquement éliminée. Pour cela, nous utilisons la solution suivante :

Anhydride chromique cristallisé : 200 gr
Sulfate de sodium pur anhydre : 15 gr
Eau distillée : q.s. pour 1.000 cm³

A cette solution, on ajoute, au moment de l'emploi, 5 % en volume d'acide nitrique concentré et pur.

Pour un échantillon de 50 cm² de surface, la durée du dégraissage - polissage chimique est de quelques minutes. Afin d'éviter un échauffement important du métal, ce qui pourrait provoquer, dans certains cas, une modification de sa structure, l'échantillon est alternativement plongé dans le bain de polissage et dans un courant d'eau froide. Dans le cas où il se forme un voile de chromate de zinc sur la surface, on l'enlève par passage rapide de l'échantillon dans une solution chlorhydrique à 10 % ; l'échantillon est ensuite lavé à l'eau distillée et séché entre deux papiers filtres.

Ce procédé de polissage chimique permet d'obtenir une surface parfaitement dégraissée et toujours préparée de façon identique.

Nous nous sommes aperçus que cette technique de polissage chimique présentait un autre intérêt, c'est qu'elle éliminait de la surface les traces de fer provenant du laminage. Nous montrons en effet dans le second chapitre, que quelques p.p.m. de fer, en addition dans le zinc, accélèrent fortement l'attaque.

2° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE L'ESSAI

L'influence de la température de l'essai a été étudiée sur un zinc 99.995, contenant 22 p.p.m. de fer. La durée de l'essai a été fixée à une heure. Chaque plaquette de zinc, de 60 mm $\times$ 41,5 mm, préparée par polissage chimique, est attaquée par 250 cc de solution, contenant 1,12 molécule HCl par litre.

Les essais à basse température ont été réalisés dans une enceinte réfrigérée, les autres, grâce à un bain thermostatique dans lequel plongent les béchers d'attaque (voir figure n° 3). Les températures d'essai sont fixées à $\pm 0,2^\circ$. Les résultats sont reportés dans le tableau n° 5 et la figure n° 4.



Fig. 3

<i>Température de l'essai</i>	<i>Dissolution du zinc en une heure en mg/cm²</i>
5° C	3.3
15° C	8.7
25° C	27.6
35° C	65.0
45° C	118.6

TABLEAU N° 5

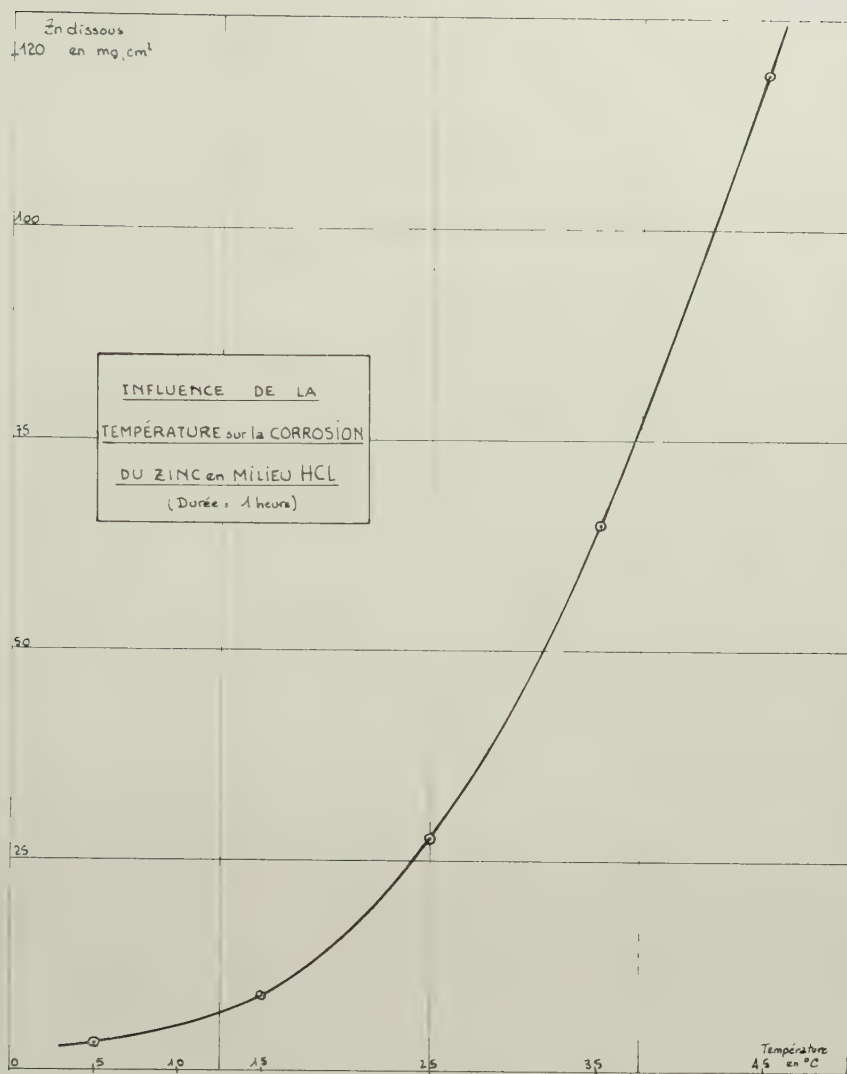


Fig. 4

La courbe de la figure n° 4 montre l'influence importante de la température de l'essai sur la corrosion du zinc, d'où nécessité d'opérer dans une enceinte thermostatée pour l'étude des autres facteurs influençant la corrosion.

3° INFLUENCE DE LA PURETÉ DES ACIDES UTILISÉS

Centnerszwer et Straumanis (4 bis) ont étudié l'influence des sels métalliques sur la vitesse d'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique ; ils ont trouvé que certaines additions accélèrent cette attaque ; ce sont, par ordre d'action croissante : Bi - Sb - Cu - Mo - Co - W - Au - Ni - Pt.

Nous avons repris ces essais pour savoir si ces sels, à l'état de traces, pouvaient avoir une influence sur l'attaque acide du zinc.

Nous avons effectué nos essais sur un zinc pur 99.995, contenant 5 p.p.m. de fer. Chaque plaquette de zinc de $60 \times 41,5$ mm. préparée par polissage chimique, est attaquée par 250 cc de solution à 1,12 molécule HCl par litre, pendant deux heures.

Nous avons ajouté dans les solutions d'attaque des traces de Ni - Co - Fe, de l'ordre du milligramme par litre dans la solution chlorhydrique (voir tableau n° 6 et figure n° 5).

	Solution chloridrique		
	+ Ni	+ Co	+ Fe
	6.4 mg/cm ²	6.4 mg/cm ²	6.4 mg/cm ²
Pas d'addition dans la solution	6.4 mg/cm ²	6.4 mg/cm ²	6.4 mg/cm ²
Addition 0.2 mg/l	8.8 »	8.2 »	5.8 »
» 0.5 »	11.8 »	11.2 »	7.2 »
» 1.0 »	14.3 »	15.2 »	7.4 »
» 2.0 »	21.2 »	24.2 »	8.2 »

TABLEAU N° 6

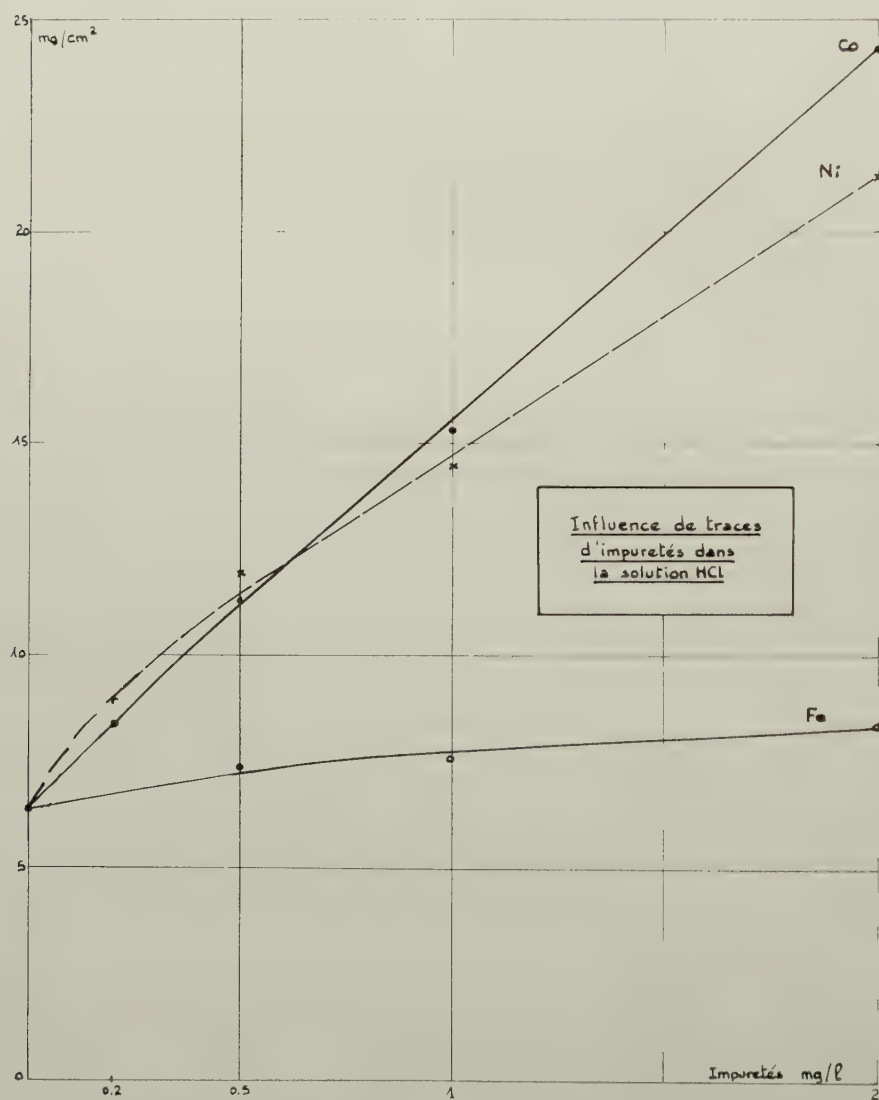


Fig. 5

Les courbes de la figure n° 5 montrent l'exaltation de l'attaque par des impuretés contenues dans la solution chlorhydrique.

Il est donc nécessaire d'utiliser des acides très purs pour les essais de corrosion.

4° INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE

Nous avons effectué les essais sur deux qualités de zinc

- un zinc pur 99.995, contenant 3 p.p.m. de fer
- un zinc contenant 14 p.p.m. de fer.

Les éprouvettes de 60 mm $\times$ 41,5 mm, préparées par polissage chimique sont attaquées par 2 N de solution pendant deux heures.

- Une première série d'essais fut faite en milieu chlorhydrique, avec des solutions : N/2 N 2 N 3/2 N 2 N 3 N
 - Une seconde série d'essais fut faite en milieu sulfurique avec des solutions : N/2 N 2 N 3/2 N 2 N 3 N
- (voir tableaux n° 7 et n° 8 — figure n° 6).

ATTAQUE CHLORHYDRIQUE

Concentration de la solution	Zinc contenant 3 p.p.m. Fe (voir courbe 1)	Zinc contenant 14 p.p.m. Fe (voir courbe 2)
N/2	1.6 mg/cm ²	4.6 mg/cm ²
N	3.4 »	6.5 »
3/2 N	5.3 »	13.4 »
2 N	9.0 »	22.0 »
3 N	31.1 »	Existant décomposé

TABEAU N° 7

ATTAQUE SULFURIQUE

Concentration de la solution	Zinc contenant 3 p.p.m. Fe (voir courbe 3)	Zinc contenant 14 p.p.m. Fe (voir courbe 4)
N/2	0.2 mg/cm ²	1.1 mg/cm ²
N	0.4 »	3.0 »
3/2 N	0.6 »	3.0 »
2 N	0.7 »	4.6 »
3 N	0.8 »	4.4 »

TABEAU N° 8

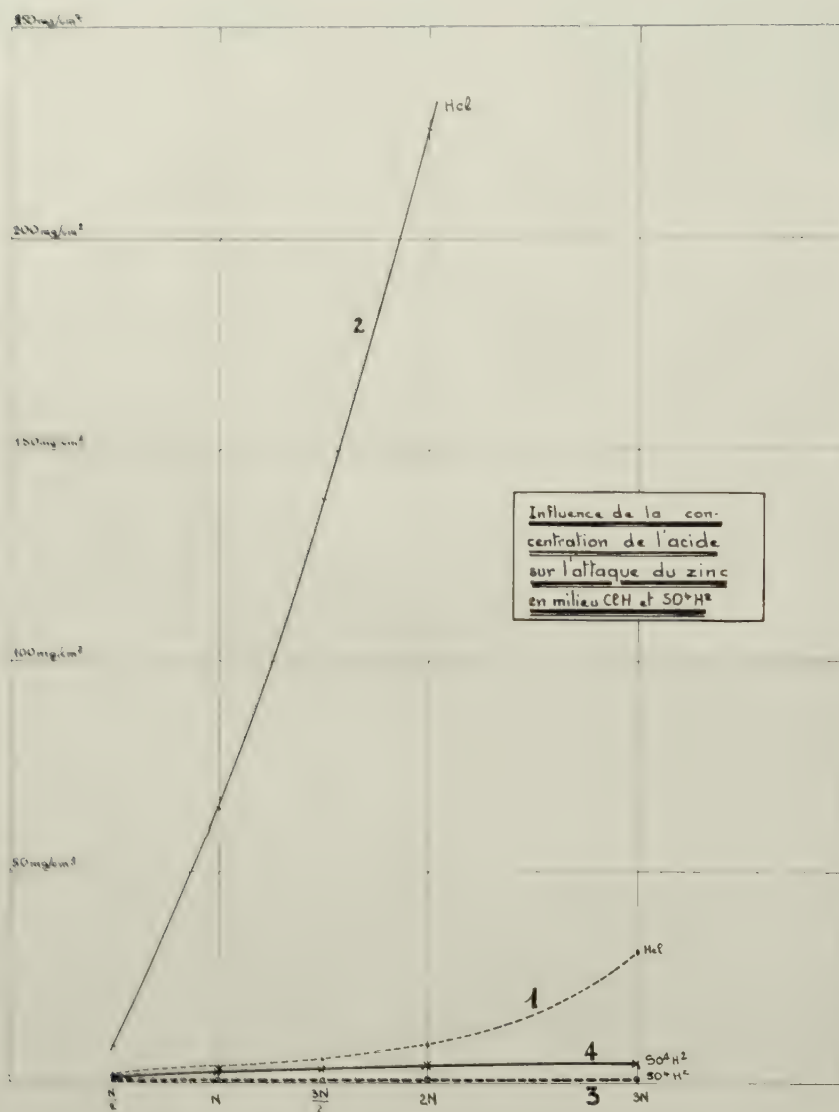


Fig. 6

Les courbes de la figure n° 6 permettent de conclure que la concentration, pour l'acide chlorhydrique, a une énorme influence et que cette influence est faible pour l'acide sulfurique.

Un contrôle densimétrique, pratiqué à température donnée, suffira pour les solutions sulfuriques, mais un dosage sera à préconiser dans le cas des solutions chlorhydriques.

Nous avons choisi l'acide chlorhydrique 1,12 N comme agent de corrosion car l'attaque du zinc n'est pas trop violente tout en étant suffisante pour donner un essai sensible.

5° INFLUENCE DE LA DURÉE DE L'ESSAI

Les essais ont été effectués sur du zinc pur contenant 3 p.p.m. de fer, sur du zinc contenant 13 p.p.m. de fer et sur du zinc additionné de 10 p.p.m. de cobalt.

Chaque plaquette de zinc, de 60 mm $\times$ 41,5 mm, préparée par polissage chimique, est attaquée par 250 cc de solution de 1,12 molécule HCl par litre, pendant des durées variant de 5 minutes à 4 heures. (voir tableau n° 9 et figure n° 7).

	Zinc pur	Zinc contenant 13 p.p.m. de Fe	Zinc contenant 10 p.p.m. de Co
5 minutes	0.06 mg/cm ²	0.14 mg/cm ²	0.22 mg/cm ²
10 »	0.16 »	0.28 »	1.10 »
30 »	0.56 »	2.00 »	9.80 »
1 heure	1.16 »	11.90 »	34.40 »
2 »	3.40 »	51.40 »	86.00 »
4 »	10.70 »	129.00 »	

TABLEAU N° 9



Fig. 7

Ces résultats nous conduisent à choisir une durée de deux heures pour l'essai de corrosion. Avec cette durée, les attaques des divers échantillons sont nettement différenciées. Un temps d'essai plus long risquerait d'entraîner, pour les échantillons à grande vitesse d'attaque, un ralentissement du phénomène, par suite de l'appauvrissement de la solution. Cependant, pour l'étude d'échantillons s'attaquant lentement, il pourra être nécessaire de prolonger l'essai au-delà de deux heures.

Après cette étude des facteurs de l'attaque, nous avons adopté un mode opératoire définitif que nous allons décrire.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

A) ÉCHANTILLONS

L'échantillon est constitué par une plaquette de surface totale de 50 cm², soit une plaquette de 60 mm × 41,5 mm. Les dimensions ont été calculées de telle façon que les échantillons soient presque verticaux dans des vases à précipité de 115 mm de hauteur et 65 mm de diamètre extérieur (contenant 300 cc) afin que l'appauvrissement de l'acide soit le même sur les deux faces. Le sens du laminage, parallèle à la largeur de l'échantillon, est vertical. Cette position évite l'accrochage des bulles gazeuses sur les stries qui se forment au cours de l'attaque acide sur certains échantillons et qui sont parallèles au sens du laminage.

B) PRÉPARATION DE LA SURFACE

L'échantillon, d'abord dégraissé au trichloréthylène, est ensuite poli chimiquement pendant plusieurs minutes à l'aide de la solution suivante :

Anhydride chromique cristallisé : 200 gr

Sulfate de sodium pur anhydre : 150 gr

Eau distillée : q.s. pour 1.000 cm³

A cette solution on ajoute 5 % en volume d'acide nitrique concentré et pur.

L'échantillon est alternativement plongé dans le bain de polissage et dans un courant d'eau froide. Il est ensuite lavé à l'acide chlorhydrique 10 %, rincé et séché.

C) CONDITIONS D'ATTAQUE

— a) Les solutions d'attaque utilisées sont les suivantes :

ACIDE CHLORHYDRIQUE : 88 cm³ d'acide extra-pur de densité : 1,195 à 15° par litre. La solution contient donc 41 gr/litre d'acide chlorhydrique (1,12 molécule par litre). Le volume utilisé est de 250 cm³, soit 10,25 gr d'acide chlorhydrique, ce qui permet de dissoudre théoriquement 9,12 gr de zinc.

ACIDE SULFURIQUE : 98 gr d'acide sulfurique par litre (une molécule par litre), soit 55,71 cm³ d'acide, de densité 1,84 à 15°. Le volume utilisé est de 250 cm³. Il permet de dissoudre théoriquement 16,3 gr de zinc.

— b) La température de l'essai est maintenue à 25° ± 0,2, à l'aide d'un bain thermostatique dans lequel plongent les béciers d'attaque (voir figure n° 3).

— c) La durée de l'essai peut être variable mais, en général, elle est fixée à deux heures. Cette durée peut être prolongée pour les échantillons s'attaquant lentement.

— d) Après attaque, les échantillons sont rincés ; leur surface est frottée à l'aide d'un agitateur garni de caoutchouc, pour la débarrasser du ciment qui peut s'y être déposé. Les eaux de rinçage sont

réunies à la solution d'attaque. Le zinc contenu dans cette solution est dosé par précipitation en milieu ammoniacal. Le dosage est fait par comparaison avec des solutions préparées dans les mêmes conditions que les solutions d'attaque. Les solutions sulfuriques sont évaporées jusqu'à l'assèchement, avant d'être reprises par l'acide chlorhydrique pour mise en solution définitive. Les résultats sont exprimés en mg de zinc dissous par cm^2 d'échantillon.

CONCLUSIONS

La mise au point d'un nouvel essai de corrosion se révélait indispensable pour une étude précise de l'attaque acide du zinc. En effet, l'essai habituel qui est le plus répandu actuellement, n'est acceptable qu'en tant que méthode de contrôle de fabrication, le principal intérêt de cet essai étant sa rapidité.

Une étude des différents facteurs :

— Etat de surface de l'échantillon — Température d'essai — Pureté des acides utilisés — Concentration des solutions et Durée d'essai nous a permis d'établir le mode opératoire d'un essai de corrosion pour lequel les résultats sont exprimés en grammes de zinc dissous par cm^2 .

CHAPITRE II

INFLUENCE DES ADDITIONS DANS LE ZINC SUR SA CORROSION EN MILIEU ACIDE

De nombreuses études ont été effectuées pour établir l'influence de diverses additions sur la corrosion acide du zinc. Certains des éléments étudiés sont à l'état d'impureté dans le zinc produit industriellement, tel que le plomb, le cadmium et le fer.

L'influence inhibitrice du plomb, du cadmium et du mercure a été signalée par différents travaux (5) - (6) - (7) - (8) - (9) - (10) - (11). Seule l'influence du cadmium sur l'attaque chlorhydrique n'avait pas encore été étudiée.

L'influence de l'aluminium a également fait l'objet de recherches, mais il est difficile de comparer les résultats obtenus, étant donné que les conditions opératoires et les qualités de zinc employées sont très différentes. Divers auteurs ont signalé l'influence néfaste du fer (5) - (10) - (11) - (12) - (13), mais ils n'ont utilisé que des zincs dont la teneur en fer initiale était bien supérieure au seuil de sensibilité. Nous appelons « Seuil de sensibilité », la concentration d'une addition dans le métal nécessaire pour qu'elle multiplie plusieurs fois sa vitesse de corrosion. L'action de traces de fer n'a donc pu être mise en évidence.

Winter (11) signale l'influence néfaste du cobalt en milieu sulfurique, Straumanis (13), Burkhart (10) et Winter (11), celle du nickel en milieu sulfurique. Ces études n'ont cependant été faites que pour des teneurs nettement supérieures au seuil de sensibilité. L'influence du nickel et du cobalt en milieu chlorhydrique n'a pas été étudiée, à notre connaissance.

L'influence du cuivre, du germanium et de l'étain a été étudiée par Winter (11), Tammann (14) et Vondracek (5) pour des teneurs supérieures à celles que nous avons utilisées.

La littérature ne signale aucune recherche sur l'influence du bismuth et du magnésium.

Ces divers travaux conduisent à des résultats qui ne concordent pas toujours. La plus grande partie de ces études date de plus de vingt ans. A cette époque, les zincs les plus purs étaient fabriqués le plus souvent par le procédé électrolytique : depuis cette date, les progrès de la métallurgie du zinc per-

mettent de trouver des zincs électrolytiques ou raffinés thermiquement, beaucoup plus purs. Actuellement, ces zincs sont dépourvus de traces décelables de Ni et Co ; leur teneur en fer est de l'ordre de 5 p.p.m.

Parmi les nombreuses recherches de cette époque, beaucoup ont été faussées par la présence de traces de nickel et cobalt (qu'il était difficile de doser avec les moyens analytiques employés alors), ainsi que par des teneurs en fer de l'ordre de 100 p.p.m., teneurs qui masquent complètement l'influence des additions étudiées.

Nous avons donc repris cette étude en utilisant des zincs dont la pureté, sévèrement vérifiée, ne pouvait être mise en doute.

Les alliages contrôlés ont été préparés à partir d'un zinc raffiné thermiquement par le procédé de distillation New-Jersey qui a la composition suivante :

Pb % :	< 10 p.p.m.	(*)
Cd :	< 2 »	
Cu :	< 2 »	
Fe :	5 »	
Ni :	< 1 »	
Co :	< 1 »	
Sn :	non décelé en spectrographie.	

Ces préparations d'alliage se font par fusion, dans un creuset de graphite pur, en deux temps :

- constitution d'alliage mère zinc-métal.
- constitution d'alliage d'étude par fusion de zinc pur et de quantités connues d'alliage mère.

L'alliage est coulé dans une lingotière en graphite pur, réchauffée à 200° C, dont les dimensions sont : 105 mm × 75 mm × 10 mm. La lingotière en graphite évite tout contact avec du fer ; en effet, des études antérieures ont montré que la face de la plaque coulée, en contact avec le fond de la lingotière en acier, s'enrichit de quelques p.p.m. de fer lors de la solidification du métal. Ces plaques sont ensuite laminées, toujours dans les mêmes conditions, jusqu'à une épaisseur de 9/10^e de mm. Les bandes obtenues sont découpées pour fournir les éprouvettes de 60 × 41,5 mm.

L'étude des alliages ainsi préparés pour notre méthode de corrosion acide a permis de classer les additions en trois catégories :

- a) Additions inhibitrices de corrosion,
- b) Additions sans influence notable,
- c) Additions accélératrices de corrosion.

A la suite de cette étude, nous tenterons de donner une interprétation des faits observés.

(*) Les dosages sont effectués, soit par la méthode spectrographique, soit par la méthode polarographique. Dans le cas de ces deux méthodes, le signe < signifie que l'impureté est présente mais a une teneur inférieure aux possibilités quantitatives de la méthode de dosage. Par exemple, en spectrographie, cela signifie que la raie est encore visible mais avec un noircissement trop faible pour pouvoir être mesuré.

A — ADDITIONS INHIBITRICES

Certaines additions abaissent considérablement la vitesse de corrosion du zinc par les acides. Ce sont : le plomb, le cadmium et le mercure.

La vitesse d'attaque du zinc très pur étant trop faible pour pouvoir donner des chiffres précis dans nos conditions opératoires, nous avons utilisé un zinc additionné de faibles quantités de fer ; nous obtenons ainsi une vitesse suffisamment grande pour être mesurée facilement. Ce zinc a été additionné de différentes quantités de plomb, cadmium et mercure. Les résultats des mesures effectuées sont reportés dans le tableau n° 10 et les figures n° 8 et 9. Pour ces deux figures, nous avons utilisé les mêmes échelles, afin de pouvoir comparer les attaques par les solutions chlorhydrique et sulfurique.

<i>Composition des alliages</i>	<i>Attaque chlorhydrique Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 2 heures</i>	<i>Attaque sulfurique Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 5 heures</i>
Zinc contenant 15 p.p.m. Fe	78.4	13.6
+ 50 p.p.m. Pb	76.4	11.4
+ 100 » Pb	70.0	11.0
+ 500 » Pb	35.8	4.4
+ 1000 » Pb	14.4	1.6
+ 1700 » Pb	13.0	1.2
+ 5000 » Pb	5.6	0.6
Zinc contenant 15 p.p.m. Fe	78.4	13.6
+ 50 p.p.m. Cd	34.4	10.2
+ 100 » Cd	20.4	5.6
+ 220 » Cd	18.8	3.4
+ 1000 » Cd	16.6	2.4
+ 5000 » Cd	8.2	1.6

TABLEAU N° 10

Composition des alliages	Attaque chlorhydrique Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 2 heures	Attaque sulfurique Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 5 heures
Zinc contenant 15 p.p.m. Fe	78.4	13.6
+ 100 p.p.m. Hg	7.8	5.2
+ 500 » Hg	4.6	4.0

TABLEAU 10 (suite)

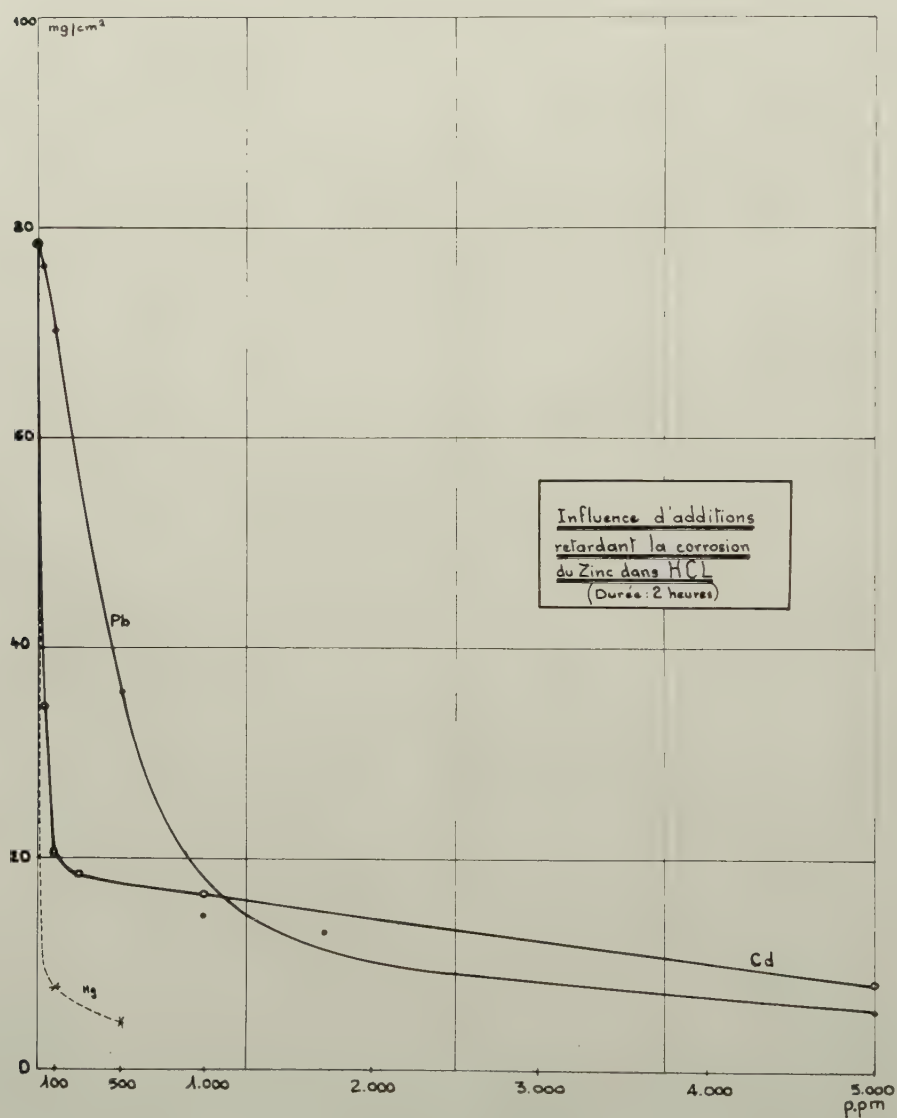


Fig. 8

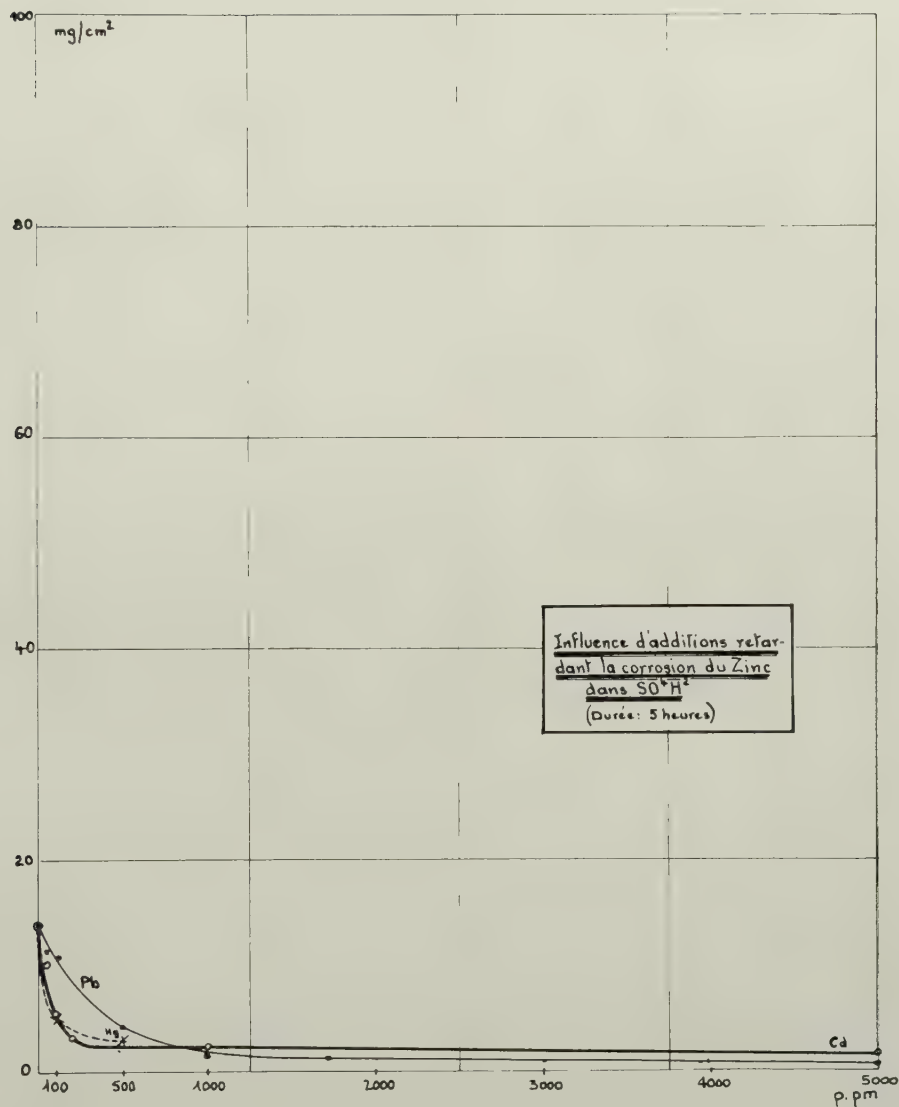


Fig. 9

Nous avons également étudié l'influence simultanée d'addition de plomb et de cadmium sur la corrosion du zinc en milieu chlorhydrique. Les alliages utilisés contiennent 12 p.p.m. de fer et la durée des essais est de cinq heures (voir tableau n° 11 et figure n° 10).

ATTAQUE CHLORHYDRIQUE

<i>Composition des alliages</i>	<i>Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 5 heures</i>
Zinc contenant	
12 p.p.m. Fe + 14 p.p.m. Cd + 20 p.p.m. Pb	105
+ 60 » Cd + » Pb	66
+ 120 » Cd + » Pb	62
+ 300 » Cd + » Pb	60
+ 500 » Cd + » Pb	66
+ 800 » Cd + » Pb	62
Zinc contenant	
12 p.p.m. Fe + 14 p.p.m. Cd + 200 p.p.m. Pb	97
+ 60 » Cd + » Pb	45
+ 120 » Cd + » Pb	47
+ 300 » Cd + » Pb	48
+ 500 » Cd + » Pb	55
+ 800 » Cd + » Pb	46
Zinc contenant	
12 p.p.m. Fe + 14 p.p.m. Cd + 500 p.p.m. Pb	73
+ 60 » Cd + » Pb	37
+ 120 » Cd + » Pb	36
+ 300 » Cd + » Pb	35
+ 500 » Cd + » Pb	38
+ 800 » Cd + » Pb	37
Zinc contenant	
12 p.p.m. Fe + 14 p.p.m. Cd + 1000 p.p.m. Pb	51
+ 60 » Cd + » Pb	28
+ 120 » Cd + » Pb	29
+ 300 » Cd + » Pb	27
+ 500 » Cd + » Pb	32
+ 800 » Cd + » Pb	29
Zinc contenant	
12 p.p.m. Fe + 14 p.p.m. Cd + 2000 p.p.m. Pb	39
+ 60 » Cd + » Pb	22
+ 120 » Cd + » Pb	25
+ 300 » Cd + » Pb	21
+ 500 » Cd + » Pb	24
+ 800 » Cd + » Pb	23

TABLEAU N° 11

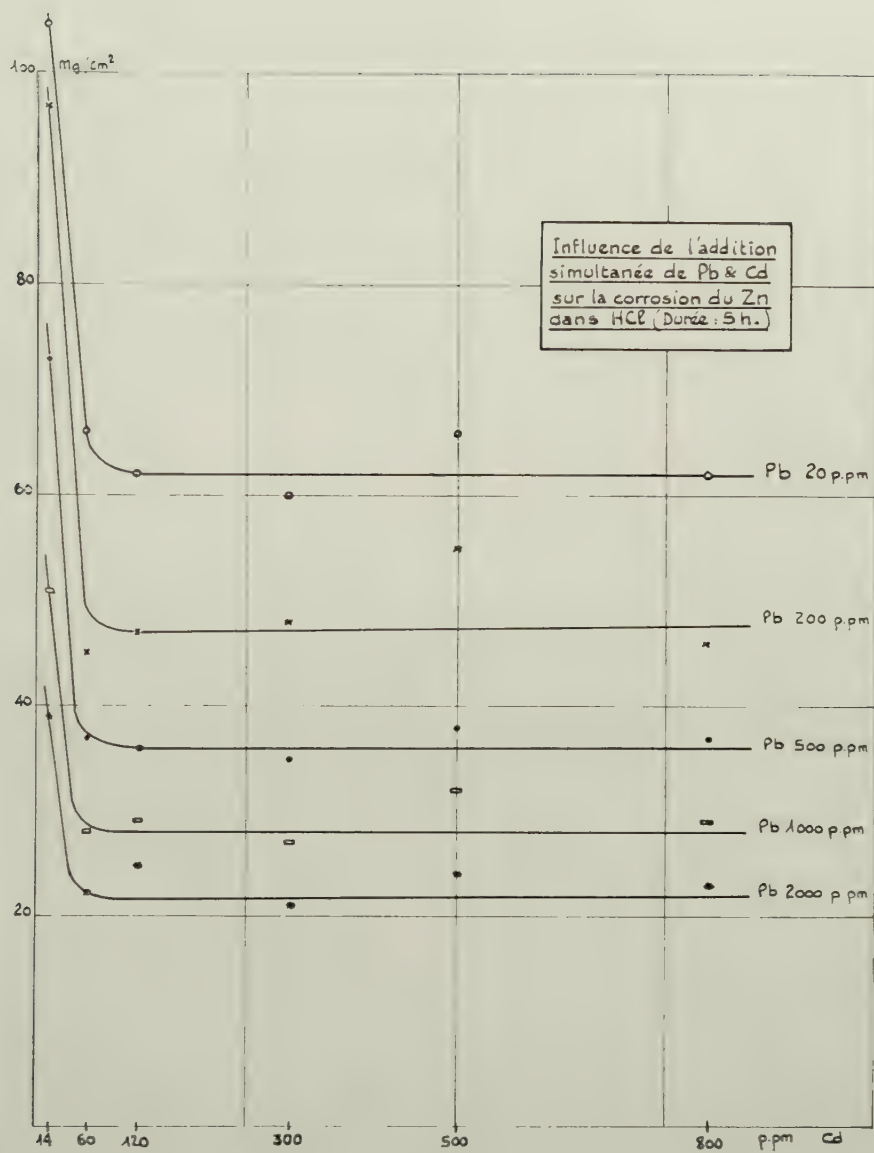


Fig. 10

B — ADDITIONS SANS INFLUENCE NOTABLE

L'aluminium, le magnésium, le bismuth, additionnés au zinc pur, n'ont pas d'influence sur sa corrosion acide, du moins dans le domaine des teneurs étudiées. Nos résultats sont reportés dans le tableau n° 12.

	<i>Attaque chlorhydrique Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 2 heures</i>	<i>Attaque sulfurique Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 2 heures</i>
Zinc pur	6.4	0.9
+ 100 p.p.m. Bi	6.4	0.8
+ 100 p.p.m. Mg	7.4	1.0
+ 100 p.p.m. Al	6.6	0.9

TABLEAU N° 12

C — ADDITIONS ACCELERATRICES DE CORROSION

Nous avons étudié l'influence du nickel, cobalt, fer germanium, cuivre, étain, additionnés au zinc pur, raffinés thermiquement.

Les résultats sont reportés dans les tableaux n° 13 et n° 14 et sur les figures n° 11 et n° 12 qui sont tracées à la même échelle, pour pouvoir comparer les attaques par les solutions chlorhydrique et sulfurique.

ATTAQUE CHLORHYDRIQUE

Teneur %	Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 2 heures	Teneur %	Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 2 heures
FER		ETAIN	
5 p.p.m.	6.4	Zinc pur	6.4
6 »	8.0	10 p.p.m.	28.0
10 »	37.0	20 »	28.0
15 »	78,4	50 »	30.0
20 »	120.0	100 »	38.0
COBALT		CUIVRE	
Zinc pur	6.4	Zinc pur	6.4
5 p.p.m.	46.0	10 p.p.m.	12.0
10 »	86.0	20 »	15.0
20 »	128.0	50 »	20.0
NICKEL		100 »	25.0
Zinc pur	6.4	GERMANIUM	
10 p.p.m.	13.0	Zinc pur	6.4
20 »	17.0	10 p.p.m.	34.0
50 »	29.0	20 »	39.0
100 »	62.0	50 »	46.0
		100 »	49.0

TABLEAU N° 13

ATTAQUE SULFURIQUE

Teneur %	Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 2 heures	Teneur %	Dissolution du zinc en mg/cm ² Durée : 2 heures
FER		ETAIN	
5 p.p.m.	0.9	Zinc pur	0.9
15 »	4.5	20 p.p.m.	32.0
26 »	21.0	50 »	32.0
36 »	82.0	100 »	38.0
51 »	210.0	CUIVRE	
COBALT		Zinc pur	0.9
Zinc pur	0.9	50 p.p.m.	3.0
5 p.p.m.	169.6	100 »	6.0
10 »	280.0	GERMANIUM	
NICKEL		Zinc pur	0.9
Zinc pur	0.9	20 p.p.m.	7.0
5 p.p.m.	46.0	50 »	11.0
10 »	230.0	100 »	17.0

TABLEAU N° 14

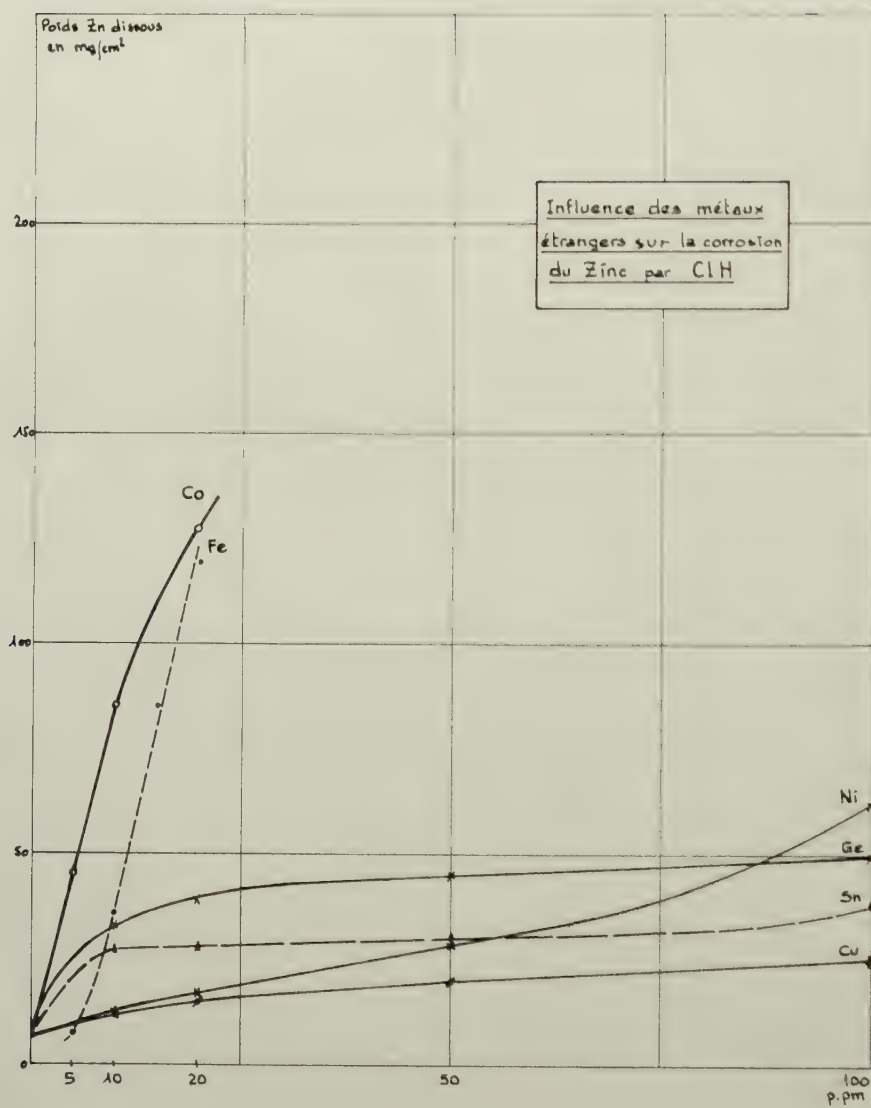


Fig. 11

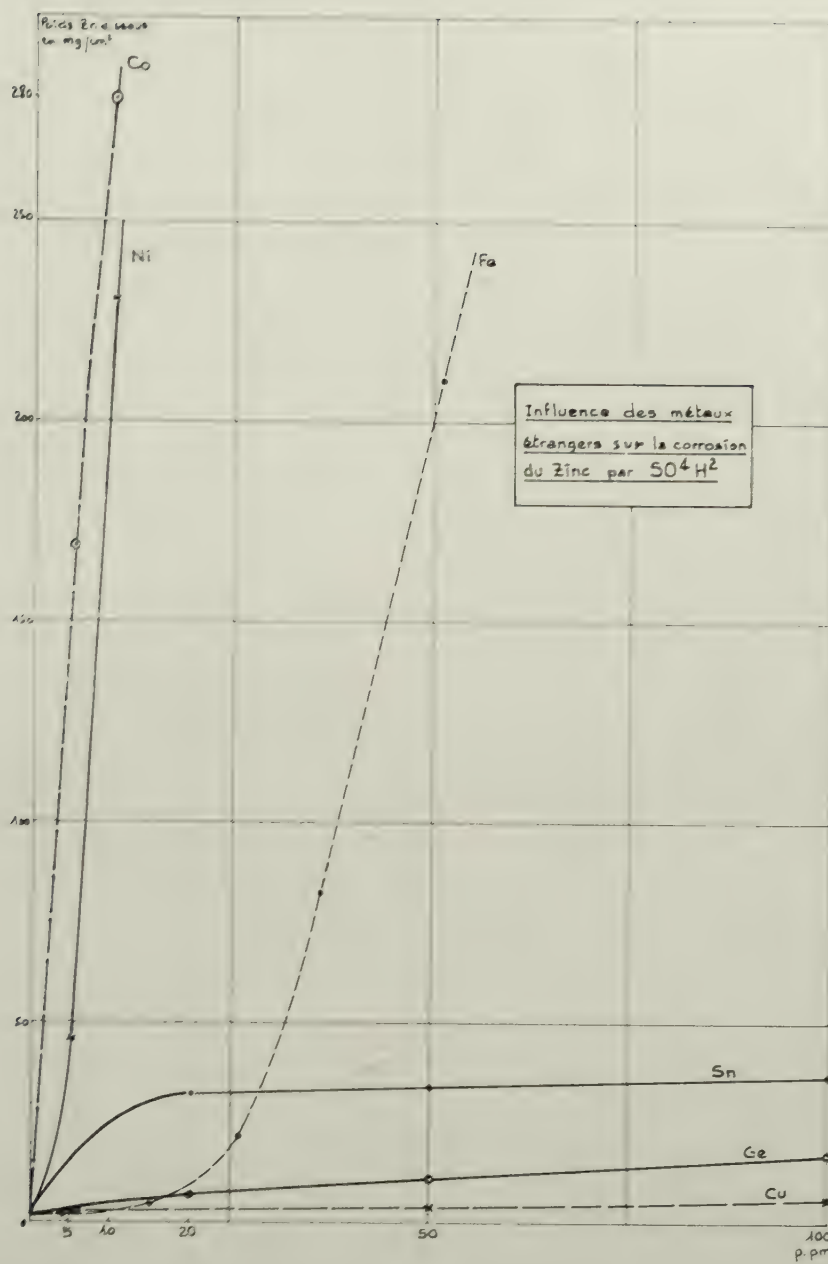


Fig. 12

Afin de compléter cette étude, entièrement effectuée à partir d'un même zinc pur, obtenu par distillation dans une colonne à plateaux et contenant 5 p.p.m. de fer, nous avons prélevé un certain nombre d'échantillons de zinc, de qualité et d'origine analogues, présentant une gamme de teneurs en fer très étalée, allant de 2 p.p.m. à 17 p.p.m. Nous avons effectué, sur chaque échantillon, d'une part l'essai Kohen et d'autre part, la mesure de dissolution du zinc dans les conditions décrites précédemment. Ces essais ont été répétés sur les mêmes zincs, additionnés de 0.6 % de plomb.

Les résultats de nos essais sont reportés dans les tableaux n° 15 et 16. La figure n° 15 met en évidence la corrélation qui existe entre la teneur en fer et l'indice Kohen (milieu chlorhydrique).

ESSAI DE CORROSION (Milieu chlorhydrique)		
<i>Teneur en fer en p.p.m.</i>	<i>Zinc pur</i>	<i>Zinc pur + 0,6 % Pb</i>
	<i>mg de zinc dissous par cm²</i>	<i>mg de zinc dissous par cm²</i>
2	3.4	1.0
2	3.0	0.8
6	10.4	1.8
4	5.6	1.0
3	5.4	0.8
3	5.2	1.2
4	6.6	1.0
5	5.4	1.2
10	49.4	1.4
5	7.4	1.0
3	3.2	0.8
6	10.2	1.0
4	5.8	0.8
17	97.0	4.4
5	8.6	1.0
3	4.0	0.6
5	9.4	0.6
13	62.8	4.0
6	11.0	1.0
2	3.6	0.8
5	9.8	0.6
2	3.8	0.8
3	6.6	1.0
4	5.8	1.0

TABLEAU N° 15

INDICE KOHEN (Milieu chloridrique)		
<i>Teneur en fer en p.p.m.</i>	<i>Zinc pur Indice Kohen</i>	<i>Zinc pur + 0,6 % Pb Indice Kohen</i>
2	1°	0°7
2	2.9	0.7
6	2.6	1.0
4	1.3	0.3
3	1.4	0.3
3	2.0	0.3
4	2.7	0.5
5	1.8	0.4
10	5.8	1.2
5	2.5	0.1
3	1.1	0.5
6	3.0	0.5
4	1.9	0.7
17	7.5	1.4
5	1.7	0.9
3	0.9	0.3
5	3.6	0.7
13	5.8	0.6
6	2.4	0.3
2	0.7	0.1
5	1.1	0.3
2	0.9	0.1
3	1.8	0.1
4	1.4	0.3

TABLEAU N° 16

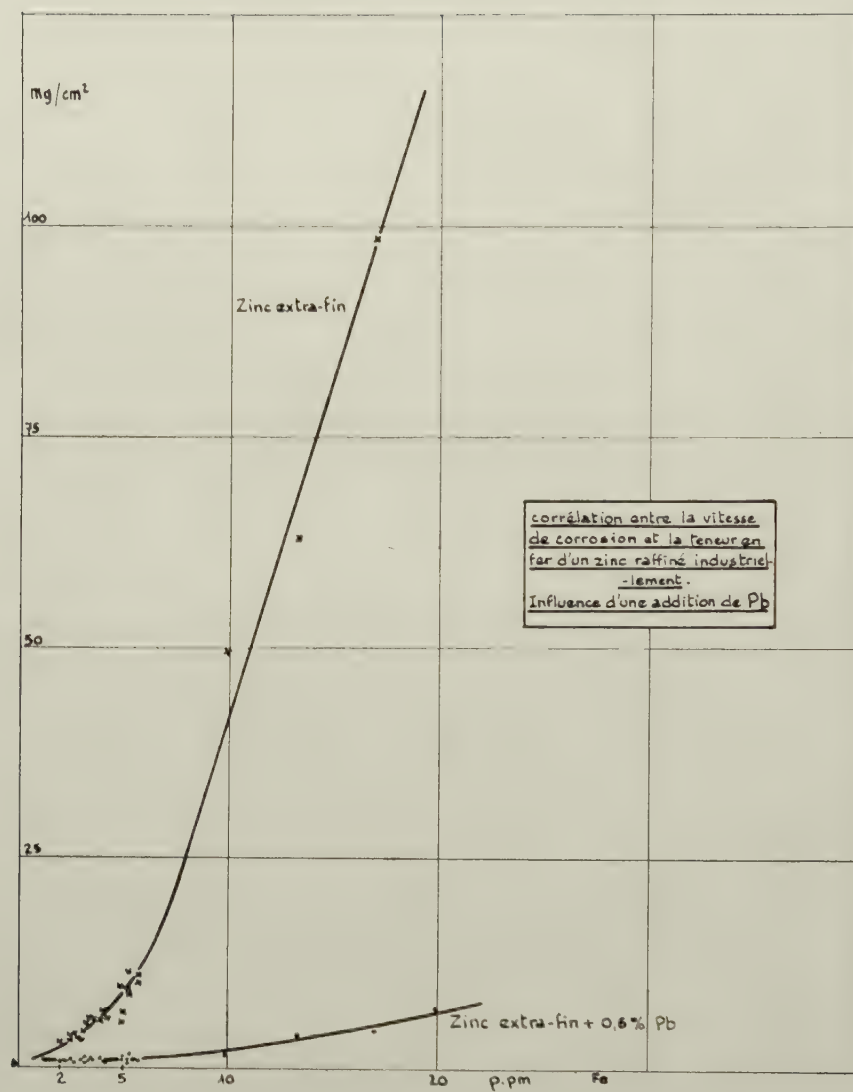


Fig. 13

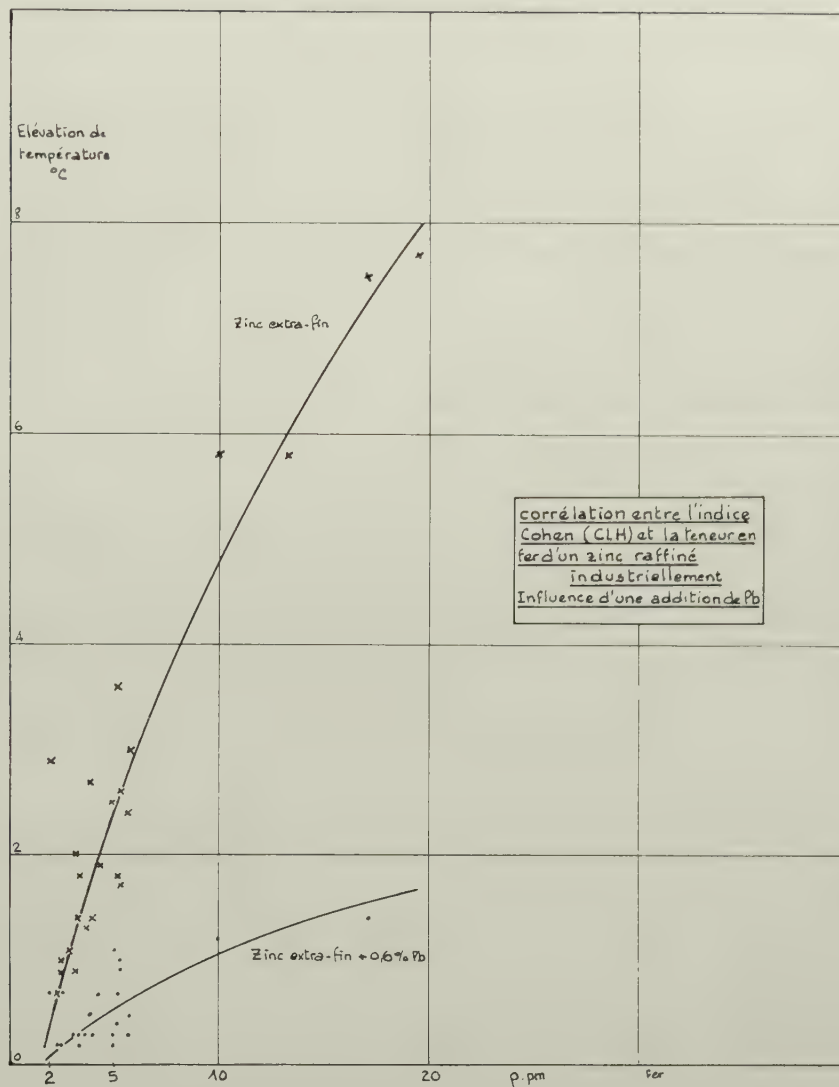


Fig. 14

Notre étude montre que des traces de fer, cobalt et nickel ont une très grande influence accélératrice en milieu chlorhydrique et sulfurique. Il s'ensuit que de très faibles teneurs de nickel, cobalt et fer peuvent masquer complètement l'influence d'autres additions et gênent considérablement l'étude de la corrosion du zinc en milieu acide.

Les courbes n° 13 et 14 permettent de constater que l'addition de 0.6 % de plomb neutralise, en grande partie, l'influence néfaste du fer. Par exemple, dans le cas de l'échantillon contenant 17 p.p.m. de fer, on trouve 97.0 mg de zinc dissous par cm^2 pour le zinc pur et 4.4 mg par cm^2 pour le même zinc additionné de 0.6 % de plomb. Cet exemple permet de comprendre pourquoi l'industrie de la pile électrique utilise, en général, un alliage contenant plusieurs dixièmes pour cent de plomb.

D – ESSAI D'INTERPRETATION

Nous avons essayé d'interpréter le rôle que jouaient les diverses additions dans le zinc.

A) ADDITIONS INHIBITRICES

La plupart des auteurs expliquent le phénomène d'attaque des acides par les métaux par un mécanisme électrochimique, basé sur la présence de piles locales provoquées, soit par la présence d'impuretés dans le métal sous forme de phases séparées, soit par la redéposition sur le zinc des impuretés dissoutes dans la solution d'attaque. Cette théorie a été fondée par A. De La Rive (15). Une étude récente de U. R. Evans (16) la reprend et la confirme. Cependant, il semble que cette théorie, telle qu'elle est reprise par Evans, ne puisse expliquer certains phénomènes que nous avons observés dans le cas des zincs extra-purs, en particulier l'influence des traces de nickel et cobalt. D'autre part, l'interprétation par Evans de certains résultats obtenus sur des zincs alliés par Vondracek et Isak-Krisko (5) prête à contestation : ainsi, Evans considère que le plomb, à une teneur de 1 % et l'étain à une teneur de 1.03 %, sont en solution solide, ce qui lui permet d'expliquer que ces alliages s'attaquent par l'acide sulfurique, lentement au début (l'alliage étant, d'après lui, à une seule phase), puis plus rapidement par suite de la redéposition sur le zinc de l'étain ou du plomb passé en solution au cours du début de l'attaque ; cette redéposition créant des piles locales qui favorisent l'attaque électrochimique. Cette interprétation ne peut s'admettre car le plomb est totalement insoluble dans le zinc à l'état solide (17) et (18), alors que la solubilité à l'état solide de l'étain dans le zinc se révèle inférieure à 0.05 % (17).

— Dans le cas du plomb, nous sommes en présence d'impureté insoluble à l'état solide dans le zinc. La théorie de la pile locale devrait s'appliquer. Or, les potentiels normaux sont (19) : pour le zinc : — 0.762 v et pour le plomb : — 0.126 v. Le plomb est positif par rapport au zinc et devrait servir de cathode dans la pile Zn/Pb. Il devrait donc accélérer la corrosion du zinc. Dans ce cas, il faut tenir compte de la forte surtension de l'hydrogène sur le plomb (0.64 v). Le potentiel théorique de la pile Zn/Pb est de $0.76 - 0.12 = 0.64$ v mais pour avoir dégagement d'hydrogène, il faut vaincre la surtension de l'hydrogène sur le plomb qui est de 0.64 v, d'après les travaux de Caspari (20). On comprend que, dans ce cas, le courant produit par la pile soit nul.

— Dans le cas du cadmium, il existe une solution solide du cadmium dans le zinc. D'après Brown, cette solution serait de 0.05 atome pour cent, soit 0.085 % à 94° (21). D'après Chadwick, elle serait de 0.05 %, à la température ambiante (22). Une addition de 0.01 % de cadmium entraîne un net effet inhibiteur et l'augmentation du taux de cadmium n'augmente ensuite que légèrement la résistance à l'attaque acide du zinc. Si l'on s'en réfère à la littérature, le cadmium, aux faibles teneurs où il a une grosse influence, est soluble dans le zinc. L'influence du cadmium pourrait s'expliquer par une sorte de passivation de la solution solide zinc-cadmium. Pour des teneurs supérieures en cadmium, l'apparition de la deuxième phase n'active pas la dissolution du zinc comme on pourrait le supposer en consultant l'échelle des potentiels : Zn = — 0.76 volt et Cd = — 0.402 volt (19). En effet, la surtension de l'hydrogène sur

le cadmium est de 0.48 volt, d'après les travaux de Caspari (20). Les micropiles ne pourront pas fonctionner.

— Le mercure forme une solution solide dont la limite n'est pas déterminée avec précision. Elle serait inférieure à 1 % d'après les indications du Metals Handbook (23) et de 0.25 %, à température ordinaire d'après Chadwick (22). Cette solution solide retarde fortement l'attaque en milieu acide. Il est probable que, dans le début de l'essai, il se forme des sels mercuriels, peu solubles, voir insolubles dans la solution. Ces sels se déposent à la surface de l'alliage en empêchant toute attaque ultérieure.

B) ADDITIONS ACCÉLÉRATRICES

Le fer, le nickel et le cobalt activent très fortement la corrosion du zinc à l'état de faibles traces (de l'ordre de 5 à 10 p.p.m.).

Nous n'avons pas manqué de rapprocher l'influence de ces oligo-éléments de leur position particulière dans la classification de Mendeleeff. Ces éléments de transition ont des propriétés électro-chimiques analogues. D'après la loi de Hume Rothery, ils donnent des composés intermétalliques de même formule ; les solubilités dans le zinc à l'état solide (si elles existent) sont très faibles (24) ; elles ne sont pas connues pour le nickel et le cobalt ; pour le fer, elles ne seraient que de 0.0028 % à 400° C et de 0.0009 % à 150° C (25).

On peut supposer que les microcristaux de composé intermétalliques jouent un rôle important comme accélérateur de corrosion.

CONCLUSIONS

1°) Le cadmium, le mercure et le plomb abaissent fortement la vitesse d'attaque du zinc par des solutions chlorhydrique et sulfurique, et ceci pour des taux d'additions faibles. Au-dessus d'une certaine valeur, leur influence n'augmente que légèrement.

2°) Le fer, le nickel et le cobalt ont une action accélératrice importante, à des teneurs de l'ordre de 5 à 10 p.p.m.

Le germanium, l'étain et le cuivre ont une faible action accélératrice.

3°) L'aluminium, le bismuth et le magnésium n'ont aucune action sur la corrosion du zinc en milieu acide, à des teneurs de l'ordre de 100 p.p.m.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU ACIDE

Les nombreux essais effectués sur divers échantillons de zinc laminé ou filé par choc nous ont permis de constater qu'il existe une relation entre la corrosion par les acides et la structure micrographique du métal. Cette corrosion est influencée par l'état structural et par la répartition des impuretés.

Nous allons étudier :

- A — L'influence de la grosseur des cristaux.
 - B — L'influence de l'hétérogénéité de répartition du plomb.
 - C — L'influence du phénomène de « migration du plomb » sur la corrosion des alliages zinc-plomb laminés.
 - D — L'influence de la répartition du cadmium.
-

A — INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES CRISTAUX

Nous avons étudié ce facteur dans le cas d'un zinc 99.99. Dans le cas d'un tel zinc, les hétérogénéités de structure, dues à la répartition des impuretés, sont négligeables et il est ainsi possible de déceler l'influence de la grosseur du grain.

La figure n° 15 (grossissement $\times 1$) montre la grosseur des cristaux de deux échantillons de zinc laminé. La structure à gros cristaux (de l'ordre du millimètre) a été obtenue par recuit de l'échantillon à grains fins (de l'ordre du $1/10^e$ de millimètre).

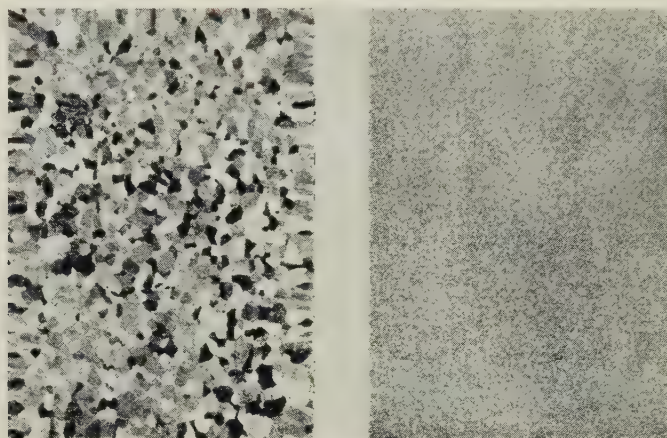


Figure 15. — $\times 1$

A gauche : Echantillon recuit, à cristallisation grossière.

A droite : Echantillon brut de laminage à petits cristaux.

Nous avons constaté qu'en solution chlorhydrique ou sulfurique, le zinc à gros grains s'attaque légèrement plus vite que le zinc présentant des grains fins.

<i>Attaque chlorhydrique 5 heures</i>	<i>Attaque sulfurique 5 heures</i>
Echantillons à gros cristaux : 58,4 mg/cm ²	Echantillon à gros cristaux : 5,2 mg/cm ²
Echantillons à fins cristaux : 48,0 mg/cm ²	Echantillon à fins cristaux : 3,8 mg/cm ²

B — INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DE REPARTITION DU PLOMB

Dans la fabrication du zinc pour pile, on utilise du zinc pur 99.99, obtenu soit par procédé électrolytique, soit par raffinage par distillation du zinc thermique.

Ce métal est employé, le plus souvent, sous forme d'un alliage zinc-plomb, dont la teneur peut varier de 0,2 à 1 %. Les études effectuées sur un alliage zinc-plomb montrent qu'il présente, à l'état brut de coulée, une hétérogénéité de structure qui se retrouve à l'état laminé.

I. STRUCTURE DE COULÉE DES ALLIAGES ZINC-PLOMB

Afin de mettre en évidence l'origine de l'hétérogénéité de répartition des constituants de ces alliages zinc-plomb, nous allons examiner le diagramme d'équilibre zinc-plomb (voir figure n° 16).

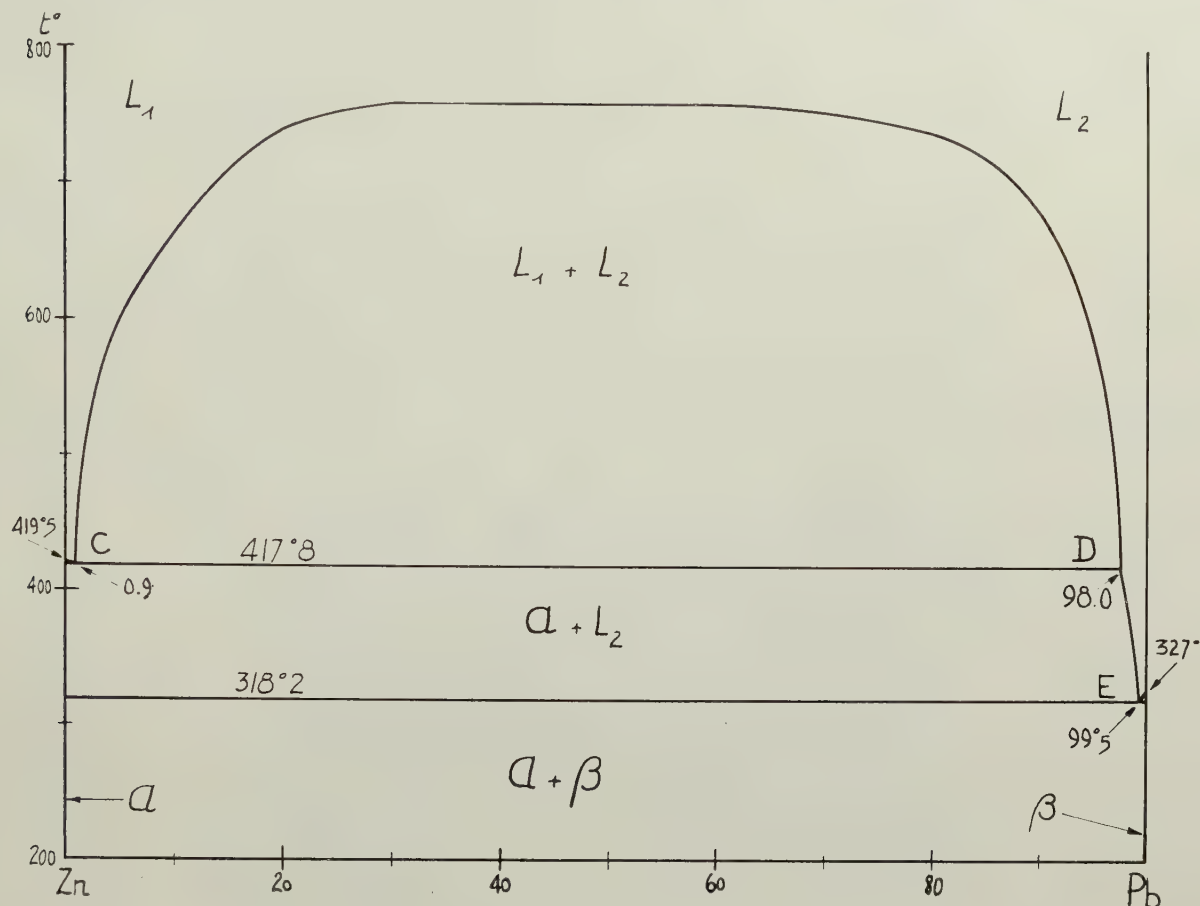


Fig. 16

Le plomb et le zinc sont totalement miscibles à l'état liquide, au-dessus de 790 $^{\circ}$ (26). En dessous de cette température, ils ne le sont que partiellement. Si les différents auteurs sont d'accord sur la température monotectique C (417 $^{\circ}$ 8), les valeurs fournies par la littérature concernant la concentration en plomb de ce point se placent entre 0.5 et 0.95 % (26) - (27) - (28 - (29). Grâce à des essais de liquation, nous avons pu déterminer la teneur en plomb du point monotectique, qui serait de 0.86 % (30). La solubilité du plomb à l'état solide est nulle, Peirce (31) conclut ainsi la suite de mesures de conductivité et de dureté. D'après Rodda (32), la solubilité serait inférieure à 0.0002 %.

Au cours de la solidification, le plomb insoluble, à l'état solide dans le zinc, se sépare. Il est rejeté aux limites de dendrites de solidification et s'y dépose. Pour de faibles teneurs en plomb, de l'ordre de quelques millièmes pour cent, on obtient, autour des dendrites, des chapelets de figures de corrosion. Pour des teneurs plus élevées, le plomb se présente sous forme de globules. Les dimensions des dendrites régissent la répartition du plomb des lingots coulés. Cette répartition est d'autant plus hétérogène que ces dendrites sont plus grosses. La vitesse de solidification est donc le facteur qui règle la répartition du plomb, puisqu'il règle la grosseur dendritique, ces dendrites étant d'autant plus fines que la vitesse de solidification est plus grande.

1°

Dans le cas de l'utilisation de lingotières horizontales, cas le plus fréquent dans la technique du zinc, on constate que les deux faces de la plaque coulée diffèrent ; sur la face en contact avec la lingotière solidifiée très rapidement, on constate que les dendrites sont beaucoup plus fines que sur la face solidifiée à l'air libre.

A titre d'exemple, nous montrons la structure des deux faces d'un lingot, d'alliage à 0.40 % de plomb, coulé dans des lingotières de 700 mm $\times$ 300 mm $\times$ 30 mm.

Figure n° 17 — Face côté lingotière — Attaque Finkeldey $\times$ 1,5.

Figure n° 18 — Face solidifiée à l'air libre — Attaque Finkeldey $\times$ 1,5.

Figure n° 19 — Face côté lingotière — Attaque Finkeldey $\times$ 100.

Figure n° 20 — Face solidifiée à l'air libre — Attaque Finkeldey $\times$ 100.

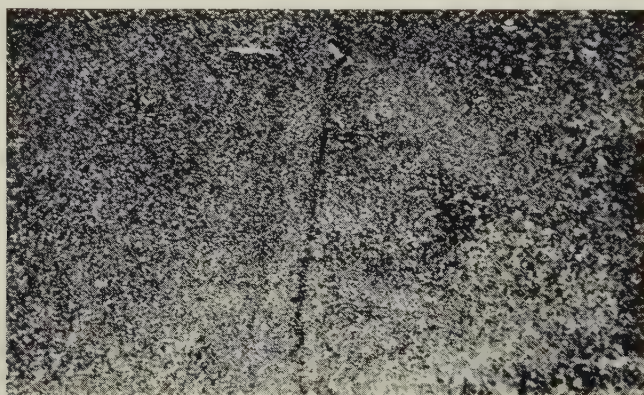


Fig. 17. — Alliage à 0,4 % de plomb. Face côté lingotière. Attaque Finkeldey. — $\times$ 1,5.

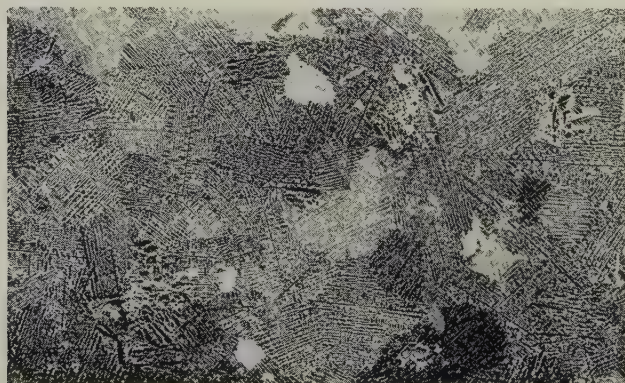


Fig. 18. — Alliage à 0,4 % de plomb. Face solidifiée à l'atmosphère. Attaque Finkeldey. — $\times$ 1,5.

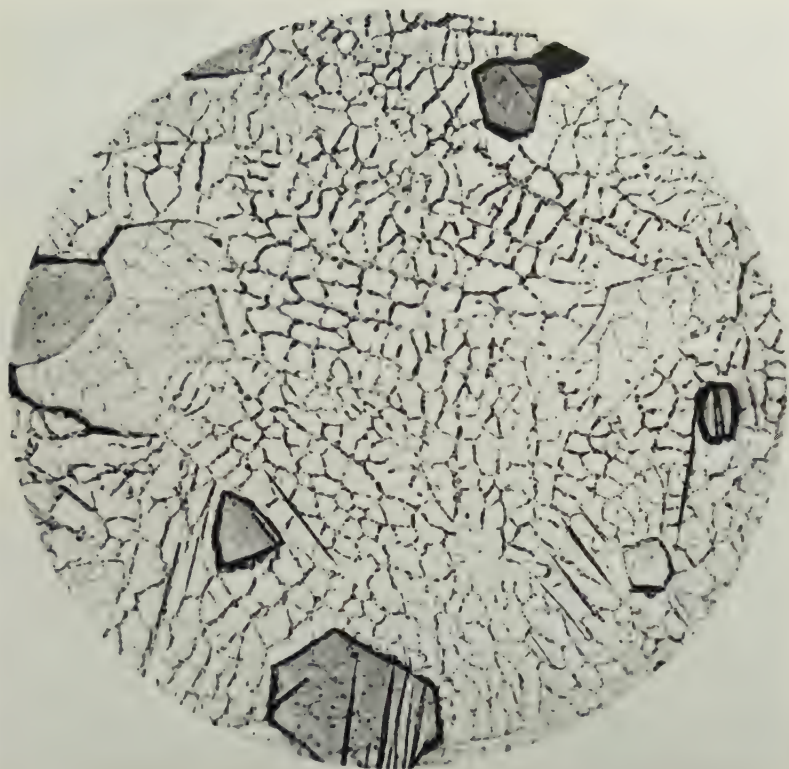


Fig. 19. — Alliage à 0,4 % de plomb. Face côté lingotière. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

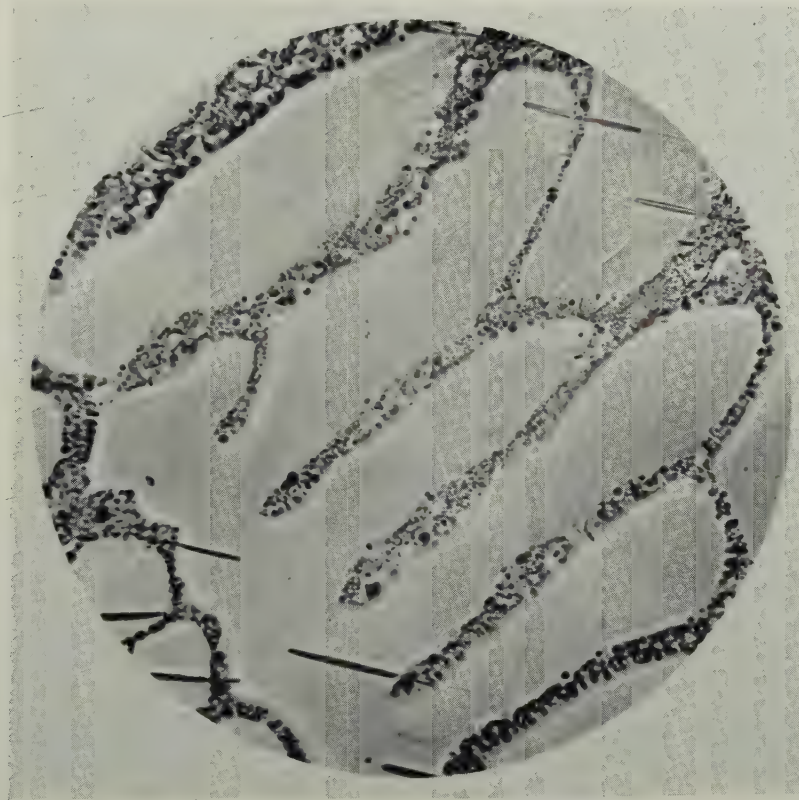


Fig. 20. — Alliage à 0,4 % de plomb. Face solidifiée à l'atmosphère. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

2°

Nous sommes parvenus à obtenir une meilleure répartition du plomb dans le lingot, en modifiant les conditions de coulée. Nous avons utilisé une lingotière verticale, en tôle, de $100 \times 85 \times 12$ mm. Nous avons coulé un alliage à 0.4 % de plomb dans cette lingotière préalablement portée à 450° . Le moule est ensuite plongé dans l'eau pour réaliser une solidification instantanée.

a) La section du lingot obtenue présente une structure basaltique, les cristaux s'étant développés perpendiculairement à leur surface de refroidissement.

— Figure n° 21 — Attaque Finkeldey $\times 1,5$

— » n° 22 — » » $\times 100$

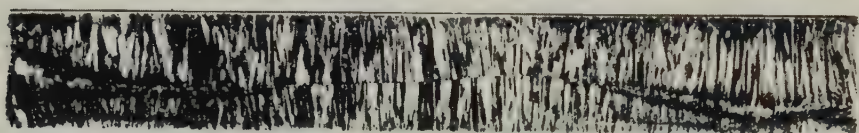


Fig. 21. — Attaque Finkeldey. — $\times 1,5$.

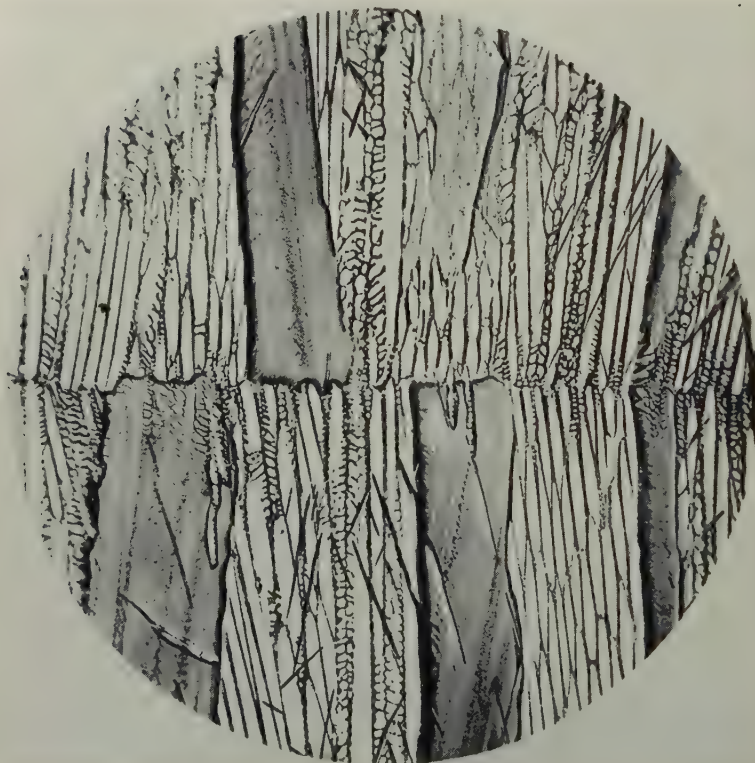


Fig. 22. — Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

b) Les deux faces de la lingotière ont une structure identique.

Figure n° 23 : à droite, une face ; à gauche, autre face. Attaque Finkeldey $\times 100$.

c) Les dendrites sont de petite taille étant donné la rapidité de la solidification

d) Les globules de plomb ne sont pas coalescés).

e) Le plomb est, dans l'ensemble, assez régulièrement et finement réparti.



Fig. 23. — Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

II. RÉPARTITION DU PLOMB DANS LES ALLIAGES LAMINÉS

Au cours du laminage en bandes des alliages zinc-plomb, le cœur des dendrites forme, parallèlement au sens du laminage, des zones allongées, dépourvues de plomb, tandis que la zone périphérique de ces dendrites forme des zones riches en ce constituant insoluble.

La figure n° 24 montre une plage riche en alignement de figures de corrosion dans un zinc 99.99 contenant 40 p.p.m. de plomb. Les zones plus riches en plomb sont séparées par de larges bandes qui en sont totalement dépourvues.

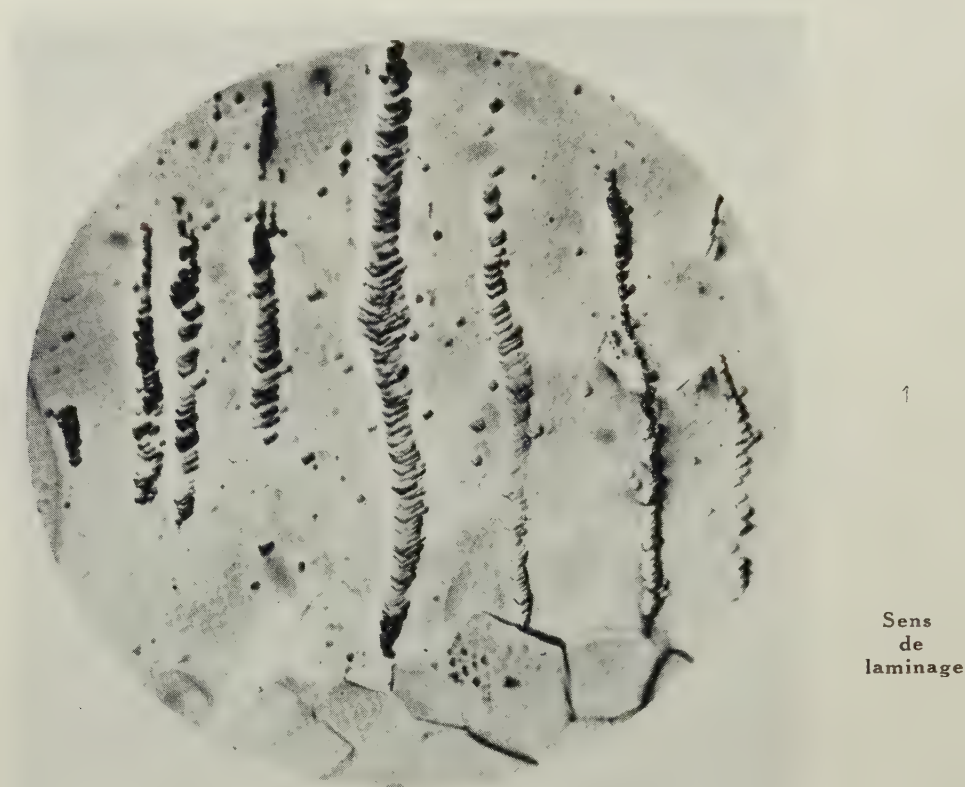


Fig. 24. — Zinc laminé à 0,40 mm, contenant 40 p.p.m. de plomb. Attaque Finkeldey. — $\times 1000$.

III. INFLUENCE DE LA GROSSEUR DENDRITIQUE D'UN ALLIAGE ZINC-PLOMB SUR L'ATTAQUE ACIDE

La grosseur dendritique est celle qui règle la répartition du plomb insoluble à la solidification du métal, elle règle également la répartition du plomb dans les alliages laminés. Nos essais ont porté sur un alliage à 0.4 % de plomb contenant quelques dizaines de p.p.m. de fer.

L'alliage à grosses dendrites fut obtenu en coulant le métal dans un moule en fonte graphité de $100 \times 75 \times 10$ mm, chauffé au préalable à 200° ; la solidification a duré 5 minutes. L'alliage à fines dendrites fut obtenu en coulant dans le même moule refroidi par une circulation d'eau ; la solidification a duré 30 secondes. Les deux lingots furent laminés jusque 0.9 mm.

Une attaque de deux heures dans la solution chlorhydrique a donné pour les :

— Alliages à grosses dendrites : 38 mg/cm².

— alliages à fines dendrites : 14.8/cm².

IV. INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ATTAQUE ACIDE

1° ALLIAGE COULÉ VERTICALEMENT

L'alliage à 0.4 % de plomb solidifié rapidement dans une lingotière verticale de $100 \times 85 \times 12$ mm, est laminé à 0.9 mm puis attaqué par une solution chlorhydrique. Il présente, après attaque acide, une surface assez régulière, ce qui est dû à une assez bonne répartition du plomb. L'attaque n'est cependant pas parfaitement uniforme car il existe, à petite échelle, des zones riches en globules de plomb, séparées par des zones qui en sont totalement dépourvues.

2° ALLIAGE COULÉ HORIZONTALEMENT

a) Examen d'un alliage à 0.4 % de plomb laminé et filé

Nous allons examiner le cas d'une bande de 4.4 mm d'épaisseur, obtenue par laminage, à partir d'un lingot de $700 \times 300 \times 30$ mm.

1 — Une partie de cette bande est laminée jusqu'à 0.9 mm d'épaisseur.

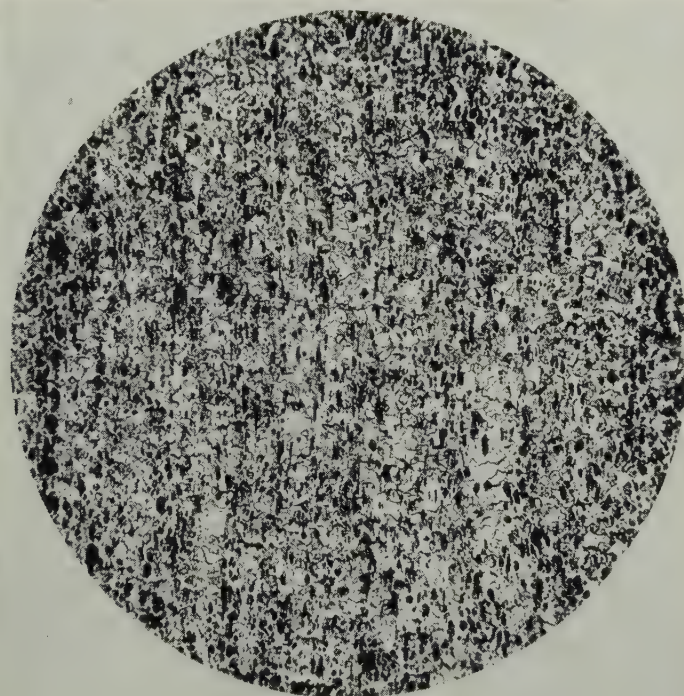
2 — L'autre partie de cette bande est découpée en pastilles de 19.1 mm de diamètre. Ces pastilles sont ensuite filées à la presse et donnent naissance à un « godet ».

α — Cas de l'échantillon laminé à 0.9 mm :

L'attaque Finkeldey montre une assez bonne répartition des globules de plomb sur la face provenant du fond de la lingotière. Sur la face solidifiée à l'atmosphère, on constate des bandes parallèles au sens du laminage, alternativement riches et dépourvues de globules de plomb. Ces bandes sont observables à l'œil nu.

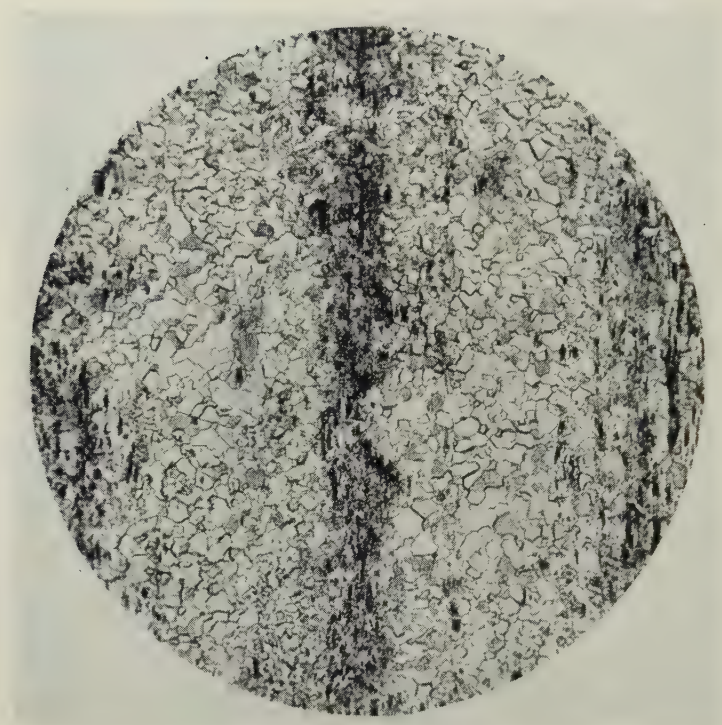
FIGURE N° 25 - Face côté lingotière
Attaque Finkeldey $\times 100$

FIGURE N° 26 - Face solidifiée à l'atmosphère
Attaque Finkeldey $\times 100$



S. L.

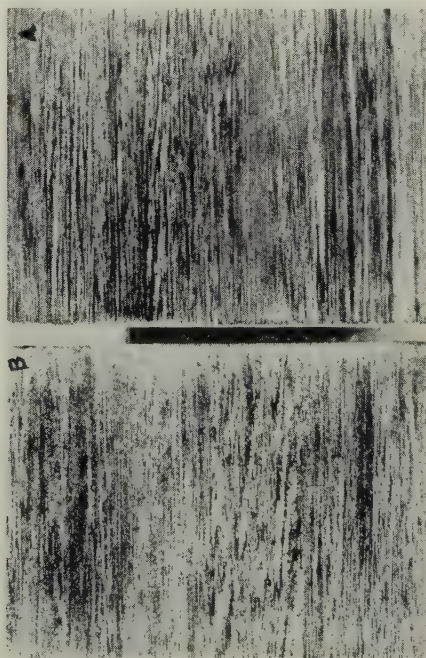
Fig. 25. — Alliage à 0,4 % de plomb laminé à 0,9 mm. Face côté lingotière. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.



S. L.

Fig. 26. — Alliage à 0,4 % de plomb laminé à 0,9 mm.
Face solidifiée à l'atmosphère. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

Une attaque chlorhydrique de une heure révèle les mêmes bandes en creux et en relief (fig. n° 27).



S. L.

Fig. 27
Alliage à 0,40 % de plomb laminé à 0,9 mm,
Face solidifiée à l'atmosphère,
attaqué pendant 1 heure par
une solution chlorhydrique. — $\times 1$

6 — Cas de l'échantillon filé :

On constate, après une attaque par le réactif Finkeldey de la partie latérale extérieure de godets obtenus par filage, des arabesques également visibles à l'œil nu (figure n° 28).



↑

S. L.

Fig. 28
Alliage à 0,40 % de plomb filé.
Attaque Finkeldey. — $\times 1$

Un examen micrographique montre que les globules de plomb sont alignés le long de ces arabesques. Il existe donc, après filage, une hétérogénéité de répartition du plomb (figure n° 29).

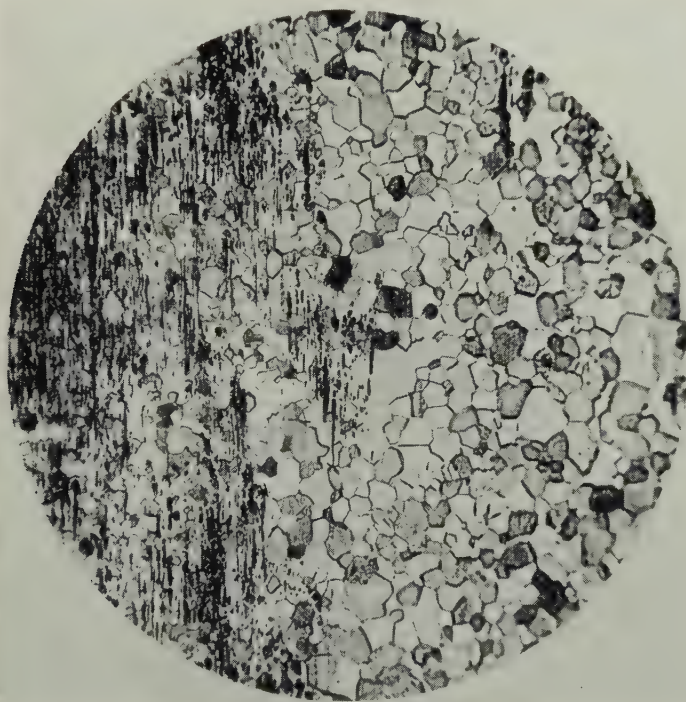
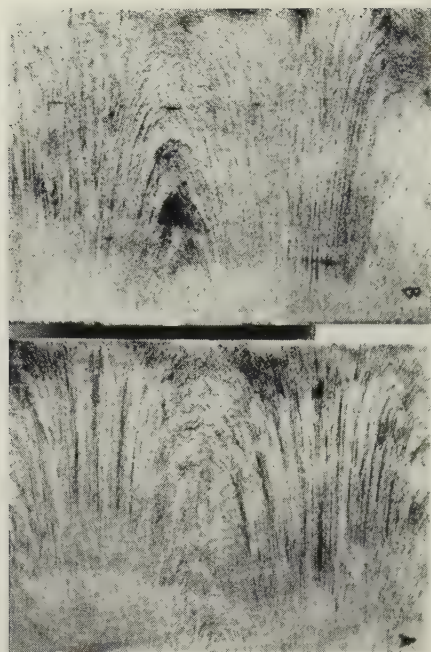


Fig. 29 — Attaque Finkeldey. — $\times 100$

Une attaque chlorhydrique de une heure de la surface latérale du godet obtenu par filage, révèle les mêmes arabesques en creux et en relief (voir figure n° 30).



S. L.

Fig. 30

Alliage à 0,40 % de plomb filé.
Attaque de 1 heure par une solution
chlorhydrique. — $\times 1$.

b) Examen d'un alliage à 1 % de plomb laminé

L'irrégularité de répartition du plomb est également observable dans le cas d'alliage à 1 % de plomb coulé dans un moule en graphite de 105 mm $\times$ 75 mm $\times$ 10 mm. On constate, sur la face solidifiée à l'atmosphère, des zones à rares et gros globules voisinant avec des zones où les globules sont si finement dispersés qu'ils colorent uniformément la plaque en gris (figure n° 31).

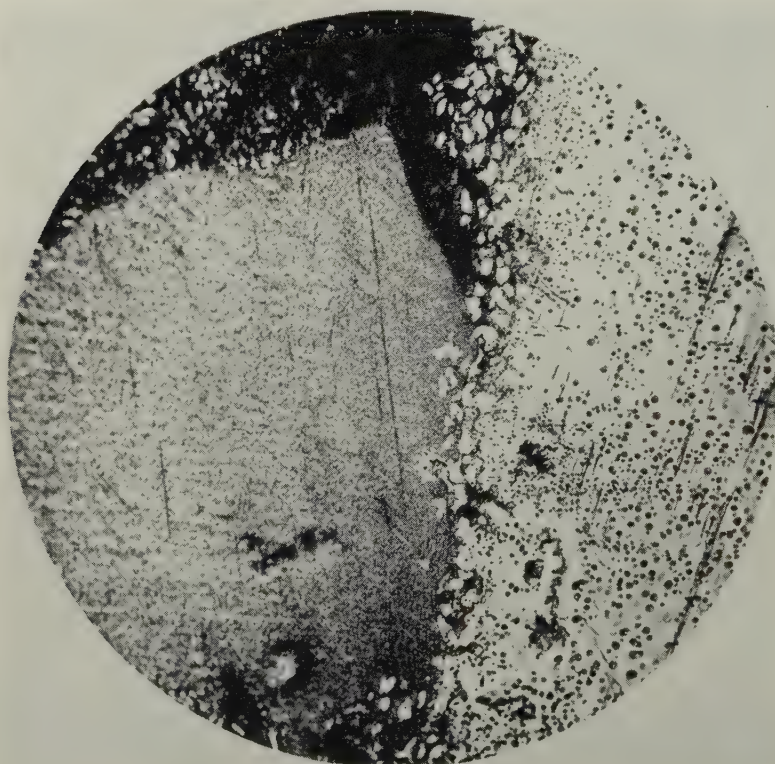


Fig. 31. — Alliage à 1 %
de plomb.
Brut de coulée.
Attaque Finkeldey.
— $\times 100$

Après laminage, cette hétérogénéité subsiste sur la face solidifiée à l'atmosphère. La répartition des globules est très différente dans les deux zones qui forment de véritables bandes, parallèles au sens du laminage. On remarque que le métal est recristallisé sur toute la surface du métal en cristaux de quelques dizaines de microns et que les globules sont allongés dans le sens du laminage.

FIGURE N° 32 - Face solidifiée à l'atmosphère.

Plage à rares globules - Attaque Finkeldey $\times 100$.

FIGURE N° 33 — Face solidifiée à l'atmosphère.

Plage à nombreux globules - Attaque Finkeldey $\times 100$.

FIGURE N° 34 — Face solidifiée à l'atmosphère.

Plage à rares globules - Attaque Finkeldey $\times 500$.

FIGURE N° 35 — Face solidifiée à l'atmosphère.

Plage à nombreux globules - Attaque Finkeldey $\times 500$.

Sur la face solidifiée au contact de la lingotière, les globules de plomb sont répartis uniformément sur toute la surface. Cette face est également recristallisée en cristaux de quelques dizaines de microns.

FIGURE N° 36 — Face côté lingotière — Attaque Finkeldey $\times 100$.



Fig. 32. — Plage à rares globules. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

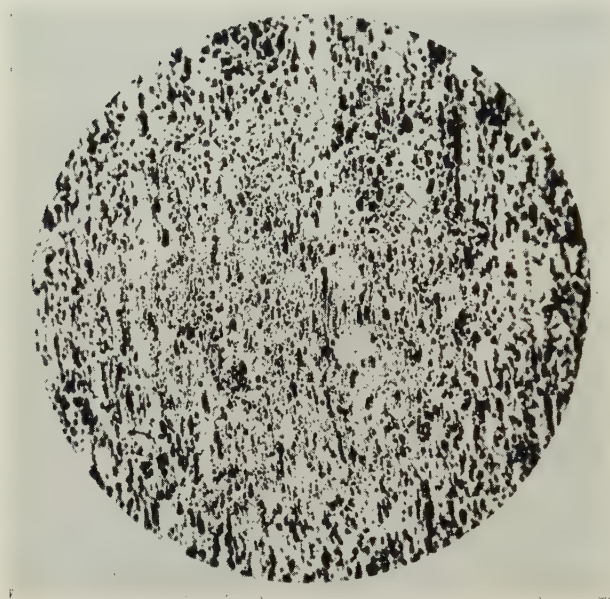


Fig. 33. — Plaque à nombreux globules. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

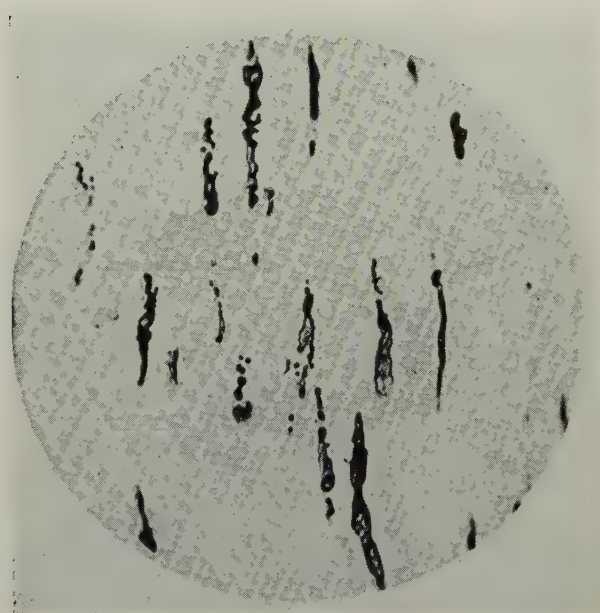
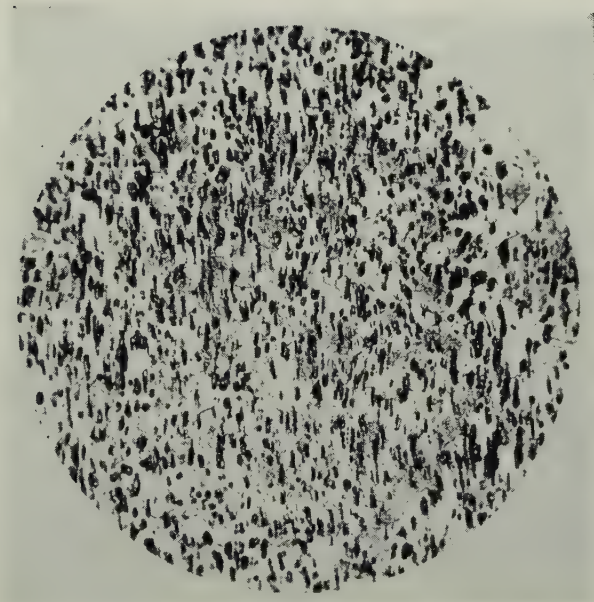


Fig. 34. — Plaque à rares globules. Attaque chlorhydrique. — $\times 500$.



S. L.

Fig. 35. — Plaque à nombreux globules. Attaque Finkeldey. — $\times 500$.

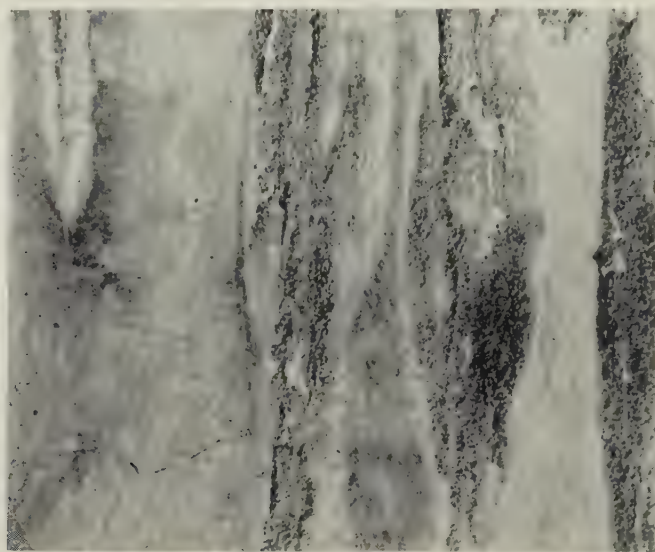


S. L.

Fig. 36. — Face côté lingotière. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

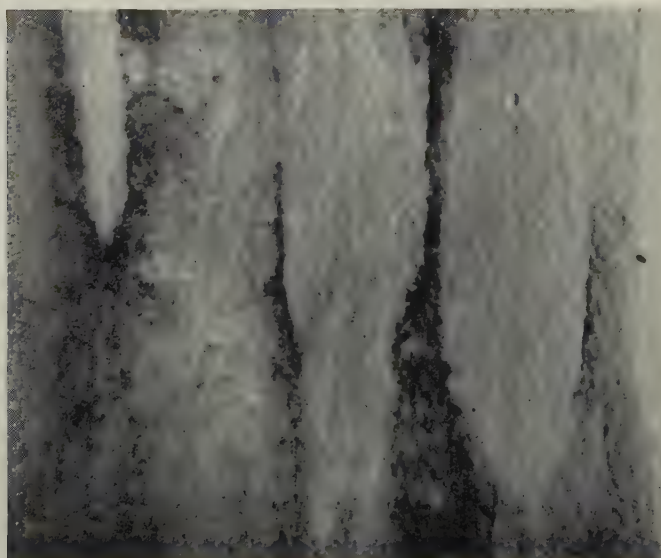
Une attaque prolongée de 30 heures par une solution chlorhydrique de la face solidifiée à l'atmosphère forme des bandes alternativement en creux et en relief. Les unes sont profondément attaquées, les autres le sont très peu (figure n° 37).

En comparant les figures n° 37 et 38, on constate que les attaques Finkeldey et chlorhydrique dessinent les mêmes bandes. Celles qui sont attaquées profondément par la solution chlorhydrique sont celles qui contiennent de rares et gros globules. Celles qui sont très peu attaquées sont celles à répartition plus fine et plus régulière du plomb.



S. L.

Fig. 37. — Alliage à 1 % de plomb laminé à 0,90 mm. Face solidifiée à l'atmosphère. Attaque chlorhydrique de 30 heures. — $\times 2$.



S. L.

Fig. 38. — Alliage à 1 % de plomb laminé à 0,90 mm. Face solidifiée à l'atmosphère. Attaque Finkeldey. — $\times 2$.

C — INFLUENCE DE LA « MIGRATION DU PLOMB » SUR LA CORROSION DES ALLIAGES ZINC-PLOMB LAMINES

I. GÉNÉRALITÉS

Nous avons constaté qu'au cours de recuits, dans des conditions bien déterminées, l'aspect micrographique des alliages zinc-plomb se modifiait par suite du déplacement du plomb. Nous avons appelé ce phénomène « la migration du plomb » (30) - (33).

CARACTÈRES DU PHÉNOMÈNE :

Ce phénomène n'a lieu que si le recuit est effectué à une température supérieure à 327° (température de fusion du plomb). Après ce recuit, on constate d'une façon générale :

a) La disparition des globules de plomb dans la zone périphérique du grain. Dans le même cristal, la migration n'affecte pas la totalité de la zone périphérique. Cette disparition se traduit, pour les alliages à faible teneur, par la non-apparition de figures de corrosion.

b) La formation de globules de plomb à la limite intergranulaire voisine de la zone qui a perdu du plomb (figure n° 39). Le phénomène est irrégulier. Dans certains cristaux, la migration est importante ; dans d'autres, elle est faible ou nulle.

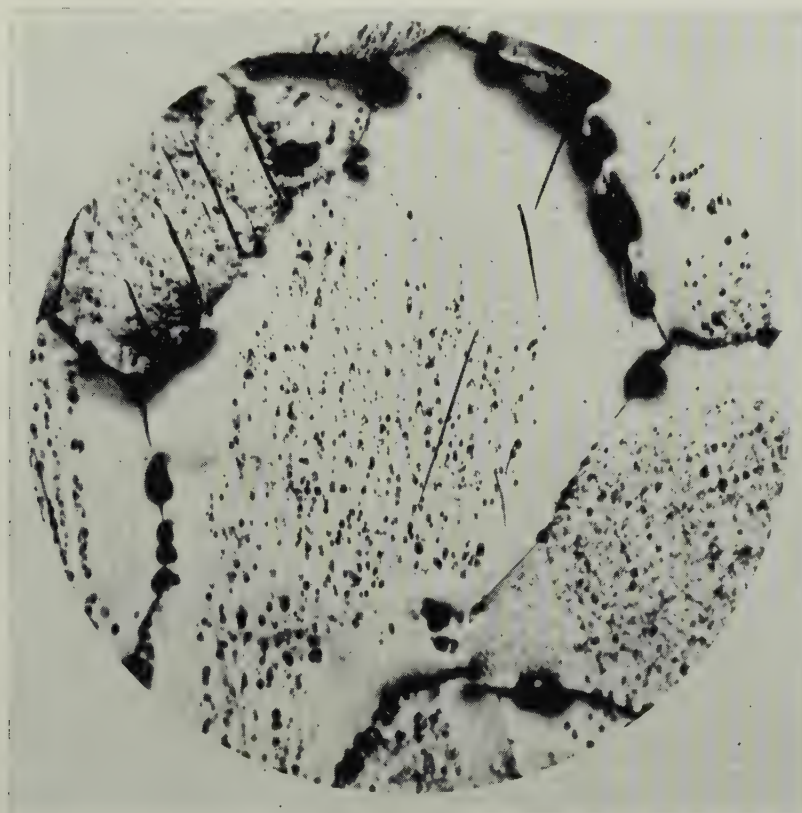


Fig. 39. — Zinc + 0,2 % de plomb - brut de coulée. Recuit 70 heures à 380°. Attaque Finkeldey. — $\times 200$.

FACTEURS INFLUENÇANT LE PHÉNOMÈNE :

Nos essais nous ont conduits à constater que l'importance de la migration du plomb croît :

a) Lorsque la durée du recuit augmente.

- b) Lorsque la température du recuit s'élève.
- c) Lorsque la teneur en plomb décroît : elle est plus importante pour un zinc extra-pur, toutes choses égales d'ailleurs.
- d) Lorsque le degré d'écrouissage croît. Un échantillon contenant 0.3 % de plomb écroui à 50 % présente, au bout d'une demi-heure de recuit à 380°, une migration importante. Il faut un recuit d'une dizaine d'heures à cette température pour constater un début de migration du plomb dans un échantillon de la même composition non écroui.

INTERPRÉTATION DU PHÉNOMÈNE

Nous avons été frappés par le fait que les facteurs qui jouent sur la migration du plomb (durée, température de recuit, écrouissage, pureté du métal), sont ceux qui influencent le déplacement des limites. Nous avons pensé qu'il pouvait exister une relation entre les deux phénomènes.

Nous avons vérifié cette relation en opérant sur des plages repérées. Nous avons constaté que :

a) Les parties qu'un cristal a nouvellement englobées lors du déplacement de ses limites pendant le recuit.

b) Les parties de ce cristal où s'est produite la migration du plomb sont identiques.

Le fait que la migration du plomb ne se produit pas uniformément dans toute la zone périphérique du cristal élimine l'hypothèse qu'elle est due à une simple diffusion du plomb liquide vers les limites intergranulaires.

Notre étude, effectuée sur des plages repérées, nous a permis de conclure :

1) Que les limites intergranulaires, en se déplaçant, « balayent » le plomb liquide rencontré sur leur passage et rassemblent ce plomb aux nouveaux contours de grains.

2) Qu'il est nécessaire que la vitesse de déplacement des limites soit faible pour que l'entraînement du plomb puisse avoir lieu.

II. INFLUENCE DE LA « MIGRATION DU PLOMB » SUR L'ATTAQUE ACIDE D'UN ÉCHANTILLON LAMINÉ A 0,4 % DE PLOMB

Nous avons utilisé, pour nos essais, un échantillon d'alliage laminé en bande de 5,40 mm d'épaisseur, à partir d'un lingot de 700 mm $\times$ 300 mm $\times$ 30 mm. Cet alliage contient 0.40 % de plomb.

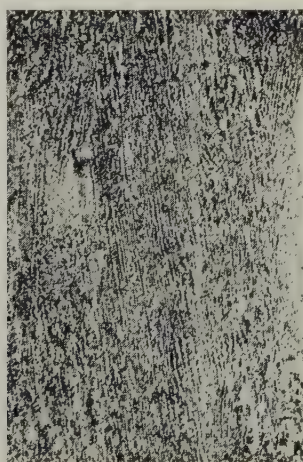


Fig. 40

Alliage à 0,4 % de plomb laminé à 5,40 mm.
Attaque Finkeldey. — $\times$ 1.

↑
S. L.



Fig. 41

Même échantillon que pour le n° 40 après une
attaque chlorhydrique de 3 heures. — $\times$ 1.

Après passage dans notre réactif de polissage, suivi d'une légère attaque Finkeldey, il présente une surface striée, les stries étant allongées dans le sens du laminage (voir figure n° 40).

A plus fort grossissement, nous constatons, sur cet échantillon laminé, des bandes riches en globules de plomb, alternées avec des bandes qui en sont dépourvues — bandes dues à la structure dendritique de solidification (figure n° 42 — Attaque Finkeldey $\times 100$).



Fig. 42. — Alliage à 0,40 % de plomb laminé à 5,40 mm. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

Une attaque chlorhydrique de trois heures (figure n° 41) dessine le même faciès macrographique que celui qui est mis en évidence par l'attaque Finkeldey (figure n° 40). Les bandes riches en plomb sont peu attaquées, tandis que les bandes qui en sont dépourvues forment de véritables sillons.

Nous avons fait subir à un échantillon contenant 0.4 % de plomb laminé à 5,4 mm, un recuit de 170 heures à 380°. Après passage dans notre réactif de polissage de l'échantillon recuit, nous obtenons une surface, d'aspect plus uniforme dans l'ensemble, car il ne reste que de petites zones légèrement marbrées.

L'attaque chlorhydrique de 3 heures de cet échantillon recuit se fait régulièrement en laissant une surface homogène (figure n° 44).



Fig. 43

Alliage à 0,40 % de plomb laminé à 5,40 mm.
Recuit 170 h. à 380°.
Attaque Finkeldey. — $\times 1$

↑

S. L.

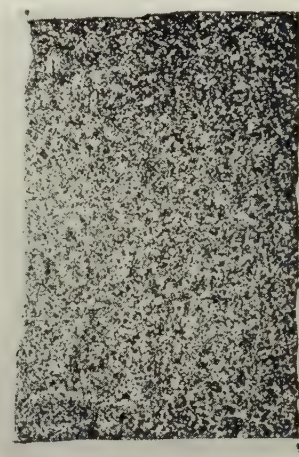


Fig. 44

Même échantillon que pour le n° 43 après une
attaque chlorhydrique de 3 heures. — $\times 1$.

A fort grossissement, nous constatons que les alignements de globules sont particulièrement détruits sur la plus grande partie de la surface de l'échantillon recuit. Certains anciens cristaux, en se développant, ont entraîné une partie des globules de plomb dans les parties qui en étaient complètement dépourvues au départ (figure n° 45 — Attaque Finkeldey — $\times 100$).

Nous avons également examiné, à fort grossissement, les petites zones striées de la figure n° 43. On constate des alignements de globules de plomb encore bien marqués. Ces alignements ont cependant été privés de certains globules qui ont migré dans les plages voisines (figure n° 46 — Attaque Finkeldey $\times 100$).

Nous avons dosé le zinc dissous pendant l'attaque de trois heures de la face solidifiée à l'atmosphère (l'autre face et les bords de l'échantillon ayant été paraffinés).

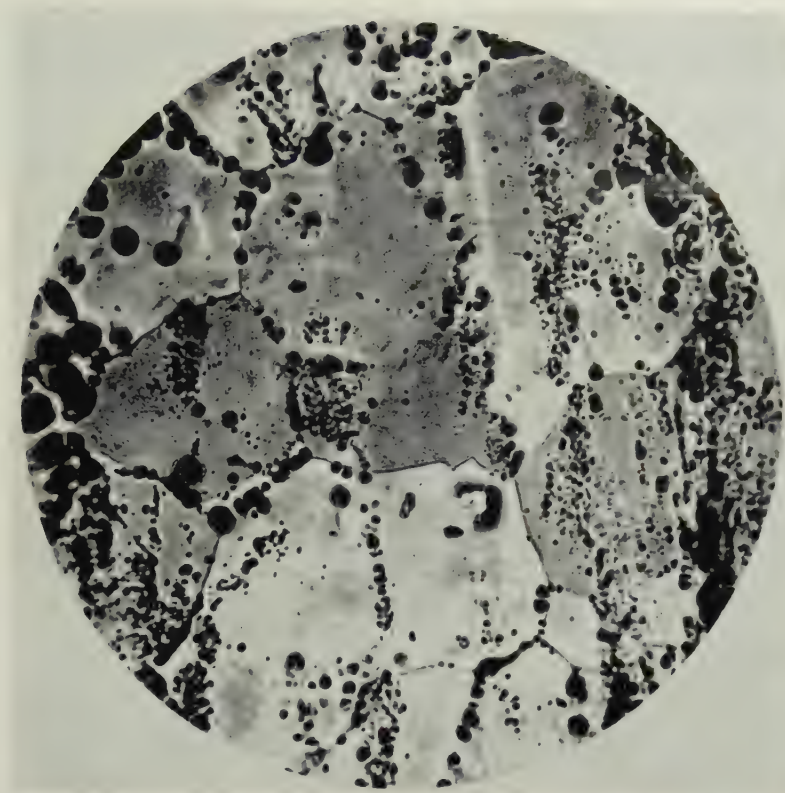
L'essai a été effectué :

- d'une part, sur l'échantillon laminé,
- d'autre part, sur l'échantillon laminé, ayant subi un recuit de 170 heures à 380°.

La quantité de zinc dissous est de :

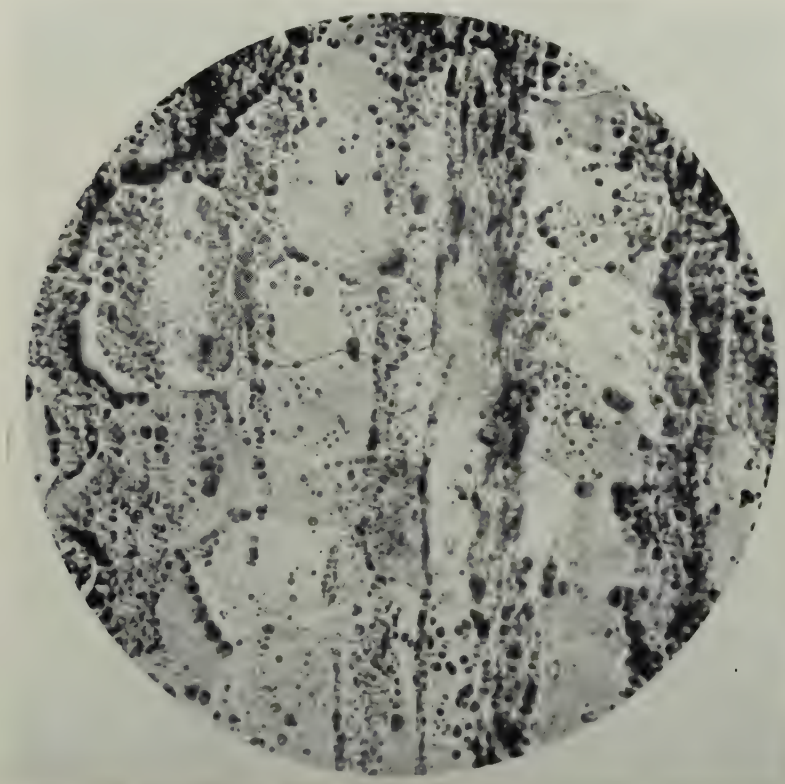
- 30 mg/cm² pour les alliages non recuits,
- 24 mg/cm² pour les alliages recuits.

Cet essai ayant été reproduit sur un certain nombre d'échantillons, nous avons constaté qu'il se formait parfois, au cours du recuit, un ou plusieurs cristaux de recristallisation secondaire. Le phénomène de recristallisation secondaire, par lequel certains cristaux se développent très rapidement en englobant de nombreux voisins, stoppe le phénomène de migration du plomb, dans ces cristaux géants. En effet,



↑
S. L.

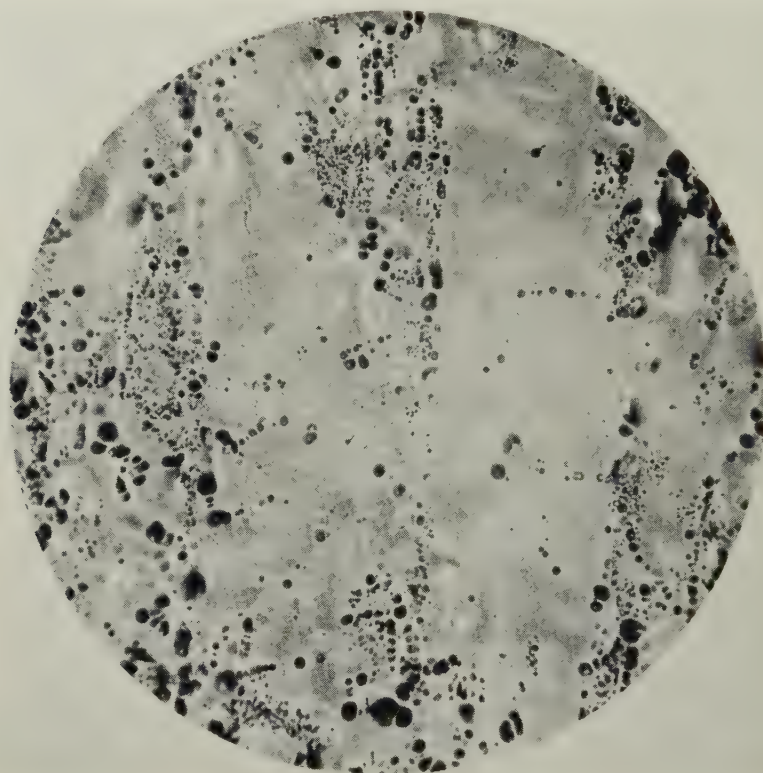
Fig. 45. — Alliage à 0,4 % de plomb recuit 170 heures à 380°. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.



↑
S. L.

Fig. 46. — Alliage à 0,4 % de plomb recuit 170 heures à 380°. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

les limites, en se déplaçant à grande vitesse, ne peuvent pas entraîner le plomb sur leur passage. A partir de ce moment, on peut prolonger le recuit indéfiniment, il n'est plus possible de faire migrer le plomb dans toute la zone occupée par les cristaux de recristallisation secondaire. Les globules de plomb conservent la position qu'ils avaient au moment où la recristallisation secondaire s'est déclenchée. Sur la figure n° 47, on constate que certains globules ont migré dans la première étape du recuit, celle où chaque cristal s'est agrandi ; ces globules marquent la position qu'occupaient les limites de ces cristaux au moment où ils se sont fait absorber par le cristal de recristallisation secondaire. Il s'ensuit un début seulement d'homogénéisation qu'il ne sera plus désormais possible de dépasser par recuit.



↑
S. L.

Fig. 47. — Alliage à 0,40 % de plomb laminé, recuit à 380° pendant 170 heures. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

Nous allons examiner la corrosion d'échantillons ayant subi une recristallisation secondaire au cours du recuit.

La figure n° 48 montre un échantillon d'alliage à 0.40 % de plomb laminé à 2,70 mm d'épaisseur, plongé dans notre réactif de polissage chimique, puis attaqué légèrement au réactif Finkeldey.

La figure n° 49 montre ce même échantillon attaqué 14 heures dans une solution chlorhydrique.

La figure n° 50 montre un échantillon identique recuit 170 heures à 380° ayant subi le phénomène de recristallisation secondaire. Cet échantillon a été attaqué légèrement au réactif Finkeldey, après avoir été poli chimiquement. On constate, dans la zone A, des veines dues à ce que la répartition dendritique du plomb n'a été que peu modifiée par recuit.

La figure n° 51 montre ce même échantillon après une attaque de 14 heures dans la solution chlorhydrique. L'attaque est irrégulière.

- D'une part, chaque gros cristal s'attaque à une vitesse différente de son voisin, la dénivellation qui en découle étant d'autant plus prononcée que leur différence d'orientation est plus forte.
- D'autre part, la recristallisation secondaire ayant empêché la migration du plomb, des sillons d'attaque se sont produits dans la zone A où le plomb est resté disposé en alignements bien distincts.

L'attaque de 14 heures par une solution chlorhydrique de la face solidifiée à l'atmosphère (les bords et l'autre face de l'échantillon ayant été paraffinés) a dissous une quantité de zinc de :

- 377 mg/cm² pour la face de l'échantillon non recuit,
- 310 mg/cm² pour la face de l'échantillon recuit 170 h. à 380°.



S. L.

Fig. 48

Alliage à 0,40 % de plomb laminé à 2,70 mm
Attaque Finkeldey. — $\times 1$.

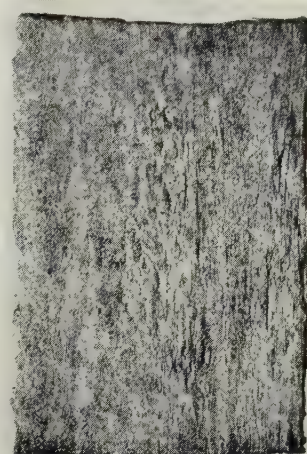
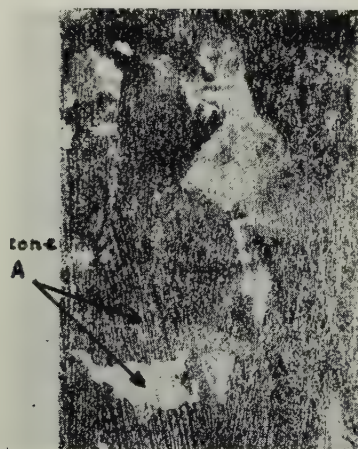


Fig. 49

Même échantillon que pour le n° 48
Attaque chlorhydrique de 14 heures. — $\times 1$.



S. L.

Fig. 50

Alliage à 0,40 % de plomb laminé à 2,70 mm.
Recuit 170 heures à 380° Attaque Finkeldey. — $\times 1$.

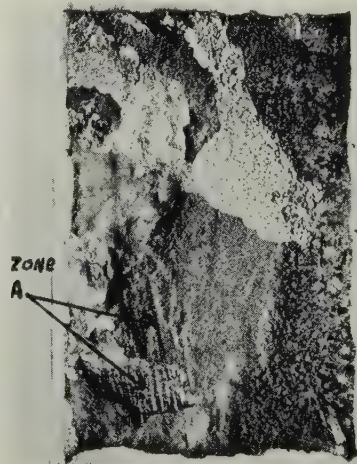


Figure 51

Même échantillon que pour le n° 50.
Attaque chlorhydrique de 14 heures. — $\times 1$.

III. INFLUENCE DE LA MIGRATION DU PLOMB SUR L'ATTAQUE ACIDE D'UN ECHANTILLON LAMINÉ A 1 % DE PLOMB

Cet échantillon à 1 % de plomb laminé et attaqué dans le réactif de Finkeldey présente des bandes alternativement brillantes et mates (figure n° 52 — Attaque Finkeldey $\times 1$).

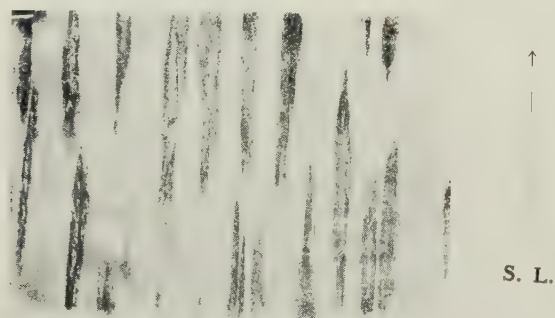


Fig. 52

Alliage à 1 % de plomb.
Attaque Finkeldey. — $\times 1$.

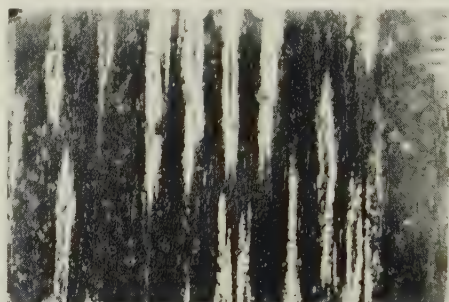


Fig. 53

Même échantillon que pour le n° 52
Attaque chlorhydrique de 20 heures. — $\times 1$.

Au grossissement 100, nous observons, sur cet échantillon non recuit, des plages à rares et gros globules, alternées avec les plages à nombreux petits globules de plomb (figures n° 54 et 55).

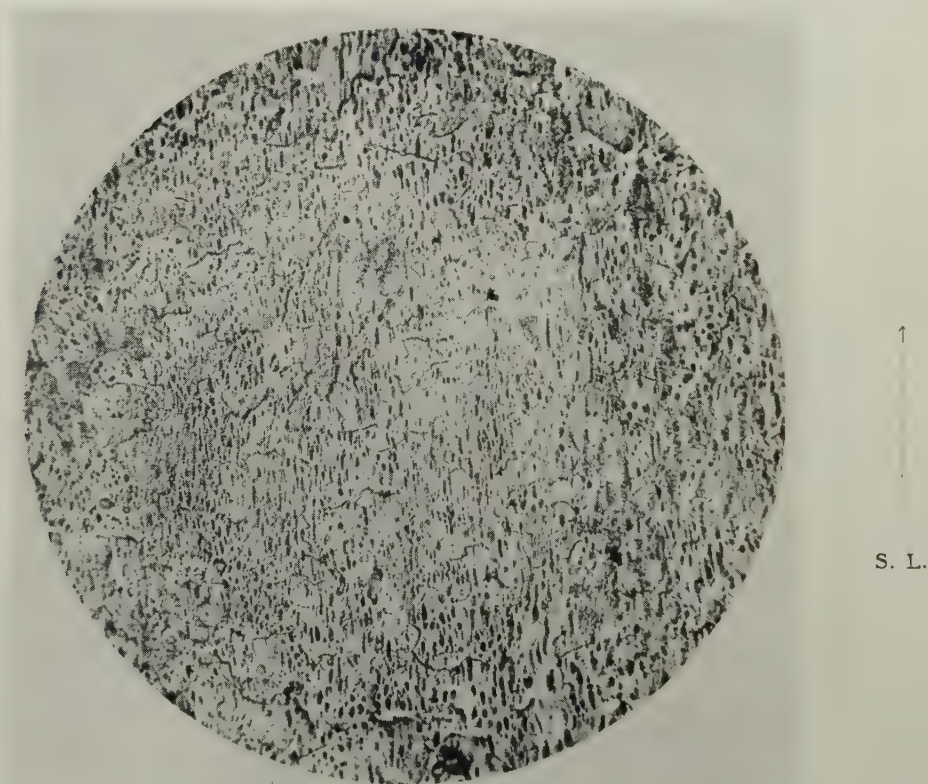
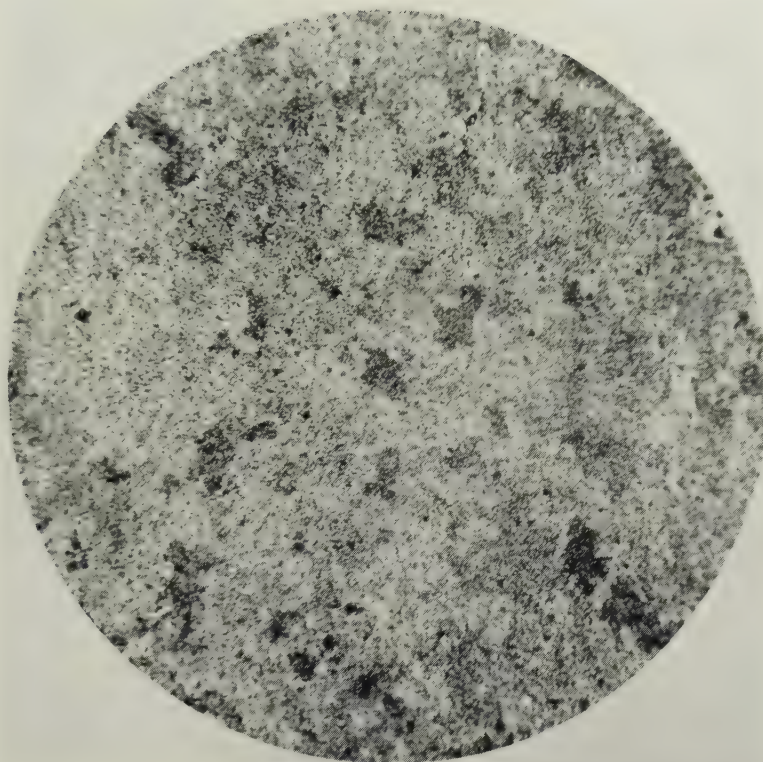


Fig. 54. — Echantillon à 1 % de plomb. Plage à gros globules. Attaques Finkeldey. — $\times 100$.

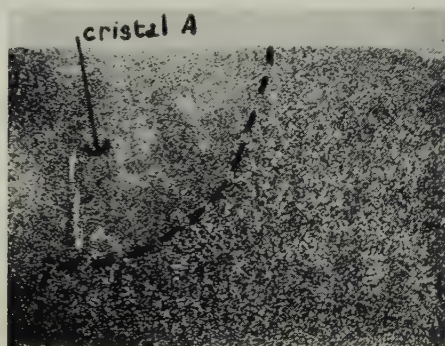


↑

S. L.

Fig. 55. — Echantillon à 1 % de plomb. Plage à fins globules. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

Un recuit de 190 heures à 380° laisse apparaître, dans la partie gauche de l'échantillon, un cristal A de recristallisation secondaire ayant plusieurs centimètres : nous en avons entouré les limites sur la figure n° 56 — Attaque Finkeldey $\times 1$. Le reste de l'échantillon est cristallisé en petits cristaux de quelques centaines de microns.



↑

S. L.

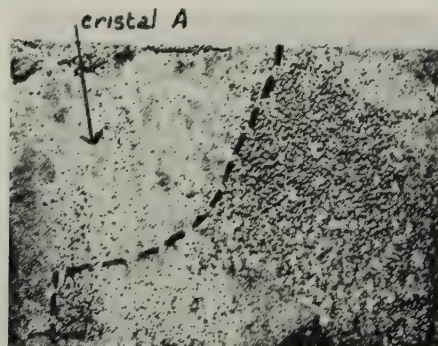


Fig. 56

Alliage à 1 % de plomb recuit 190 heures à 380°
Attaque Finkeldey. — $\times 1$.

Fig. 57

Même échantillon que pour la figure 56.
Attaque chlorhydrique pendant 20 h. — $\times 1$

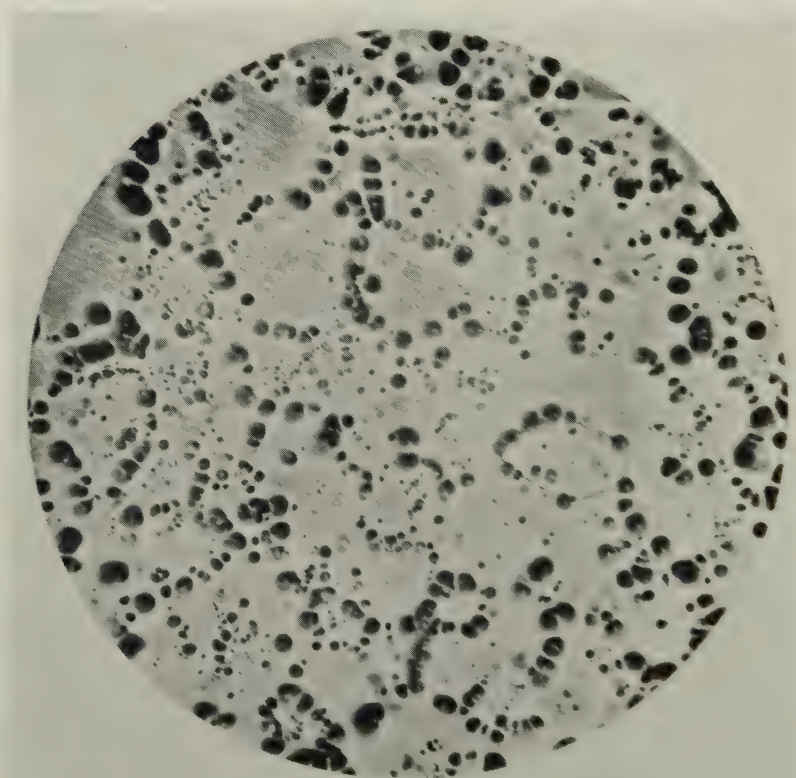
Un examen micrographique montre, dans le gros cristal A, les limites des cristaux obtenus au cours de la première phase du déplacement des limites. Ces limites d'anciens cristaux sont matérialisées par des alignements de globules de plomb formant de véritables petites cellules (figure n° 58 — Attaque Finkeldey $\times 100$). Sur cette figure, on peut voir un de ces anciens cristaux non absorbé par le grand cristal de recristallisation secondaire.

Dans le reste de l'échantillon, la migration s'est effectuée en grande partie. Une forte proportion de plomb se trouve rassemblée aux limites des nouveaux cristaux (figure n° 59 — Attaque Finkeldey $\times 100$).

Une attaque chlorhydrique de 20 heures fait apparaître sur l'échantillon lisse, des bandes parallèles au sens du laminage (figure n° 53 — Attaque chlorhydrique $\times 1$). Sur l'échantillon recuit, on constate, principalement dans la zone cristallisée en cristaux de quelques centaines de microns, une attaque par piqûres (figure n° 57 — Attaque chlorhydrique $\times 1$).

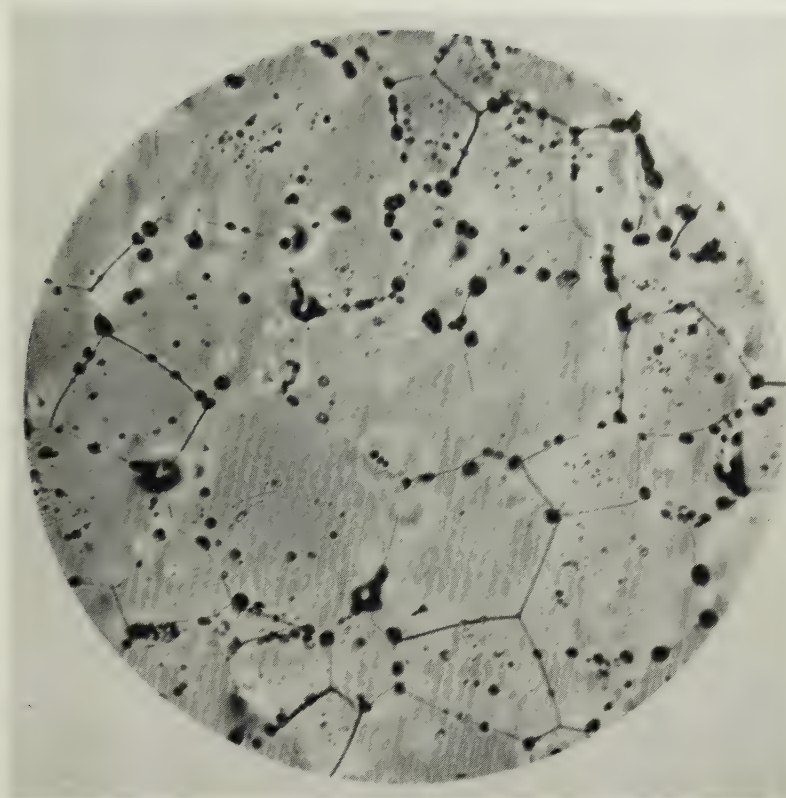
L'attaque chlorhydrique de la face solidifiée à l'atmosphère a été en 20 heures

- pour l'échantillon non recuit : 5 mg/cm²
- pour l'échantillon recuit : 52 mg/cm²



S. L.

Fig. 58. — Alliage à 1 % de plomb - recuit 190 heures à 380°. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.



S. L.

Fig. 59. — Alliage à 1 % de plomb - recuit 190 heures à 380°. Attaque Finkeldey. — $\times 100$.

D — INFLUENCE DE LA REPARTITION DU CADMIUM

I. STRUCTURE DE COULÉE DES ALLIAGES ZINC-CADMIUM

Le diagramme zinc-cadmium montre qu'à l'état solide, il existe une certaine solubilité du cadmium dans le zinc. D'après Brown, cette solubilité serait de 0.05 atome pour cent, soit 0.085 % à 94° (21). D'après Chadwick, elle serait de 0.05 % à température ambiante (22).

L'examen micrographique d'alliages contenant plusieurs centaines de p.p.m. de cadmium ne révèle qu'une seule phase. Nous avons mis en évidence une ségrégation dendritique dans les alliages zinc-cadmium à 300 - 500 et 800 p.p.m. de cadmium, coulés dans une lingotière en graphite de 10⁵ / 75 / 10 mm portée préalablement à 200°. Pour mettre en évidence cette ségrégation, nous avons plongé durant 15 minutes nos plaquettes coulées et polies au papier émeri dans un bain chromique nitrique agité et renouvelé ; l'échantillon était refroidi périodiquement. Cette attaque met nettement en évidence une structure dendritique, le cœur des dendrites étant en relief :

— Figure n° 60 — Alliage à 300 p.p.m Cd, Face solidifiée à l'atmosphère $\times 1,5$.

— Figure n° 61 — Alliage à 300 p.p.m. Cd — $\times 100$.

Un recuit de 70 heures à 250° homogénéise le cadmium ; en effet, la même préparation macrographique sur la face solidifiée à l'atmosphère de l'alliage à 300 p.p.m. Cd, recuit, ne met plus en évidence le squelette dendritique.

— Figure n° 62 — $\times 1,5$.

— Figure n° 63 — $\times 100$.

Un recuit de 70 heures à 400° provoquerait une homogénéisation plus parfaite du cadmium dans le lingot mais nous avons dû y renoncer car il entraîne un grossissement important des cristaux.



Fig. 60. — Alliage à 300 p.p.m. Face solidifiée à l'atmosphère. — $\times 1,5$.

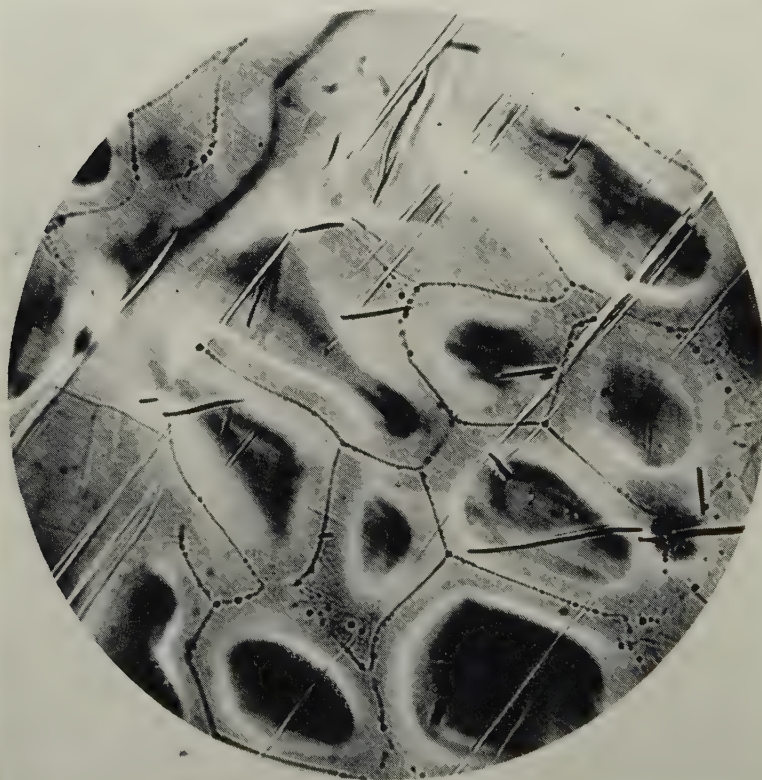


Fig. 61. — Alliage à 300 p.p.m. Face solidifiée à l'atmosphère. — $\times 100$.

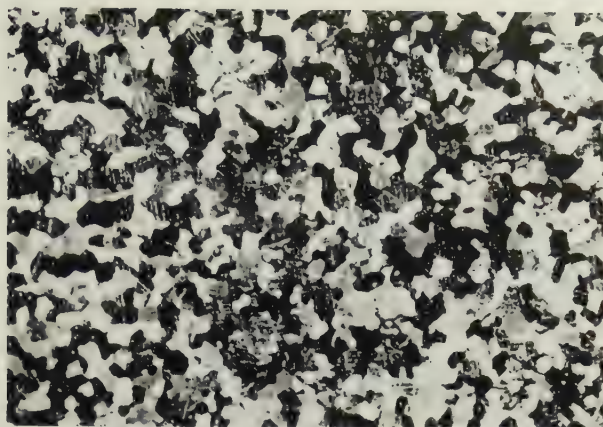


Fig. 62. — Alliage à 300 p.p.m. Face solidifiée à l'atmosphère. Recuit 70 heures à 250°. — $\times 100$.



Fig. 63. — Alliage à 300 p.p.m. Cd. Face solidifiée à l'atmosphère. Recuit 70 heures à 250°. — $\times 100$.

Remarque : Les alliages zinc-cadmium étudiés contenaient 20 p. p. m. de plomb. On peut observer sur les figures n^{os} 61 et 63 de petits globules de plomb aux contours dendritiques.

II. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES ALLIAGES ZINC-CADMIUM SUR L'ATTAQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les alliages zinc-cadmium laminés, contenant quelques centaines de p.p.m. de cadmium sont cristallisés en petits grains et ne montrent qu'une seule phase.

Nous avons comparé la corrosion des mêmes alliages laminés ayant subi ou non un recuit d'homogénéisation sur les lingots coulés.

ATTAQUE CHLORHYDRIQUE

<i>Composition de l'alliage</i>	<i>Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 5 heures</i>	<i>Dissolution du zinc en mg/cm² Durée : 5 heures</i>
	<i>Lingot non recuit</i>	<i>Lingot recuit 70 heures à 250° refroidi lentement</i>
Zinc contenant		
12 p.p.m. Fe + 120 p.p.m. Cd.....	62	54
+ 300 » Cd.....	60	52
+ 500 » Cd.....	66	53
+ 800 » Cd.....	62	54

Nous constatons que le recuit effectué sur les lingots coulés diminue légèrement la corrosion du zinc en milieu chlorhydrique.

CONCLUSIONS

1°) En solution acide, le zinc pur 99.99 s'attaque légèrement plus vite lorsque sa cristallisation est grossière.

2°) La répartition dendritique du plomb subsistant après déformation dans les alliages zinc-plomb crée une hétérogénéité de distribution du constituant insoluble. Elle entraîne une irrégularité d'attaque en solution acide ; ceci est valable pour les alliages laminés ou filés.

3°) L'attaque des alliages zinc-plomb est d'autant plus faible et d'autant plus régulière que les dendrites de solidification sont plus fines.

4°) Le phénomène de migration du plomb peut apporter, dans certains cas, une homogénéisation de répartition des globules de plomb en détruisant leurs alignements parallèles au sens du laminage. Il permet alors d'obtenir une surface d'attaque par l'acide, plus régulière. Malheureusement, ce phénomène est étroitement lié à celui du déplacement des limites, mouvement irrégulier dont les effets sont imprévisibles au départ. Il s'ensuit un risque de déclencher, dès le départ, un phénomène de recristallisation

secondaire dans certaines zones ; la grande vitesse de déplacement des limites des cristaux de recristallisation secondaire ne permet pas le balayage du plomb. A partir de ce moment, il devient impossible de déplacer le plomb dans cette zone.

5°) Pour les échantillons à forte teneur en plomb, pour lesquels la répartition dendritique n'est plus visible, nous avons constaté qu'une zone à nombreux et petits globules de plomb oppose une plus grande résistance à l'attaque chlorhydrique qu'une zone à répartition clairsemée de rares et plus grossières particules de plomb. Pour les alliages contenant un semis régulier de globules, la migration du plomb rassemble le deuxième constituant aux contours de cellules. Si ces cellules atteignent une certaine taille, on peut obtenir une attaque ponctuelle. La répartition de plomb devenant, dans ce cas, plus dispersée qu'au départ, l'attaque est plus importante que sur les échantillons non recuits.

La migration du plomb peut donc avoir un effet favorable sur la corrosion du zinc en milieu acide si elle améliore la répartition du constituant insoluble. Elle peut être dangereuse dans le cas contraire.

6°) Les alliages zinc-cadmium, contenant quelques centaines de p.p.m. de cadmium, s'attaquent régulièrement en milieu acide. Un recuit d'homogénéisation sur les lingots coulés, détruit la ségrégation dendritique et améliore légèrement la résistance à la corrosion de ces alliages.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'ensemble de cette étude a permis :

I — De mettre au point un essai de corrosion du zinc en milieu acide après avoir étudié les facteurs de cette attaque qui sont :

- a) L'état de surface du métal,
- b) La température de l'essai,
- c) La pureté de l'acide,
- d) La concentration de l'acide,
- e) La durée de l'essai.

II — De connaître l'action des additions faites au zinc sur sa vitesse de corrosion en milieu acide.

a) De faibles additions de cadmium, de mercure et de plomb ont une influence inhibitrice qui n'augmente que légèrement au-dessus d'une certaine valeur.

b) Le fer, le nickel et le cobalt ont une action accélératrice importante, à des teneurs de l'ordre de 5 à 10 p.p.m. Le germanium, l'étain, le cuivre ont une faible action accélératrice.

c) Certains éléments tels que l'aluminium, le bismuth et le magnésium, à des teneurs de l'ordre de 100 p.p.m. n'ont aucune action.

III — De mettre en évidence l'influence de la structure sur la corrosion du zinc en milieu acide.

a) La grosseur des cristaux de zinc 99.99 a une légère action sur l'attaque acide.

b) La répartition dendritique du plomb subsistant des alliages laminés et filés entraîne une irrégularité d'attaque des alliages zinc-plomb en solution acide.

c) L'attaque des alliages zinc-plomb est d'autant plus faible et régulière que les dendrites de solidification sont plus fines.

d) Le phénomène de migration du plomb en changeant la répartition du plomb modifie la répartition d'attaque acide.

e) Les alliages zinc-cadmium contenant quelques centaines de p.p.m. s'attaquent régulièrement en milieu acide. Nous avons constaté que la meilleure répartition des atomes de cadmium, obtenue par recuit du lingot, entraîne une légère amélioration de la résistance à la corrosion acide de ces alliages.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

- (1) KOHEN. — *Chemiker Zeitung* 1929 - n° 23 - p. 229 (1929).
- (2) DROTSCHMANN. — *Chemiker Zeitung* - n° 7 - p. 66-68 (1929).
- (3) GMELINS HANDBUCH. — 8^e édition - p. 559.
- (4) CENTNERSZWER, M. STRAUMANIS, E. KARAN. — *Zeitschrift phys. Chemie A* 167 - p. 421-430 (1933).
- (4 bis) M. CENTNERSZWER, M. STRAUMANIS. — *Zeitschrift phys. Chemie* 118 - p. 415-437 (1925).

CHAPITRE II

- (5) VONDRACEK, J. ISAK-KRISKO. — *Rec. Trav Chem.* - 44 - p. 376-389 (1925).
- (6) O. BAUER, P. ZUNKER. — *Z. Metallk.* - 25 - p. 282-284 (1933).
- (7) P. FISCHER. — *Z. Elektroch.* - 35 - p. 502-505 (1929).
- (8) W. PALMAER. — *Korros. Metallschutz Z.* - p. 3-8 (1926).
- (9) M. CENTNERSZWER. — *Z. phys. ch. A.* - 141 - p. 297-320 (1929).
- (10) A. BURKHARDT, G. SACHS. — *Metallw.* - 12, p. 339-342 (1933).
- (11) H. WINTER. — *Metallw.* - 16 - p. 521-522 (1937).
- (12) F.W. HARRIS. — *Trans. Ame. Electrochem. Soc.* - 57 - p. 313-324 (1930).
- (13) M. STRAUMANIS. — *Korros. Metallschutz* - 11 - p. 49-53 (1935).
- (14) G. TAMMANN, F. NEUBERT. — *Z. Anorg. Ch.* - 201 - p. 225-244 (1931).
- (15) A. DE LA RIVE. — *Ann. Chim. Phys.* - 43 - p. 425 (1830).
- (16) U.R. EVANS. — (*XIth Int. Congres Pure Appl. Chem. London* 5) - p. 743-758 (1947)
- (17) PEIRCE. — *Trans. of A.I.M.E.* - 767 (1923).
- (18) RODDA. — *Mining and Metallurgy* - 19 - p. 367 (1938).
- (19) AKIMOV. — *Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux* - Traduction française Dunod - p. 563.
- (20) EVANS. — *Precis de corrosion* - Traduction française Dunod - p. 14.
- (21) J.R. BROWN. — *J. of. Inst. of Metal* - 10 - p. 49 (1954).
- (22) CHADWICK. — *J. Inst. of Metal* - 51 - p. 93-122 (1933).
- (23) *Metals Handbook* (édition 1948) - p. 1222.
- (24) A. BURKHARDT. — *Technologie der Zinklegierungen* (Verlag von Julius Springer - Berlin 1940) - p. 23 et 30.
- (25) *Metals Handbook* (édition 1948) - p. 1220.

CHAPITRE III

- (26) A. BURKHARDT. — *Technologie der Zinklegierungen* (Verlag von Julius Springer - Berlin 1940), p. 28.
- (27) W. HOFMANN. — « *Bleir und Bleilegierungen* » (Verlag von Julius Springer - Berlin 1941), p. 60.
- (28) ANDERSON. — *Cité par Metals Handbook* (édition 1948) - p. 1239.
- (29) HEYCOCK-NEVILLE. — *J. Chem. Soc.* - 61 - p. 888 (1892).
- (30) Mme P. DREULLE. — *Zinc, Cadmium et Alliages* - n° 23 - p. 1 à 14 (1960).
- (31) PEIRCE. — *Trans. of A.I.M.E.* - p. 767 (1923).
- (32) RODDA. — *Mining and Metallurgy* - 19 - p. 367 (1938).
- (33) W. VINAVER et Mme P. DREULLE. — *Revue Metallurgie* - n° 8 - p. 611-620 (1955).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les applications
de la micro-sonde de Castaing

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

VU

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,**

Jean ROCHE.

IMP. LEFEBVRE-LÉVÊQUE & C^{ie}, DOUAI
